

TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOCOMPOZIT TRÊN CƠ SỞ GRAPHEN OXIT KHỬ, POLYDOPAMIN VÀ HẠT NANO ĐỒNG CHO CHẾ TẠO CẢM BIẾN XÁC ĐỊNH SULFAMETHOXAZOLE

Đến tòa soạn 23-02-2023

Lê Ngọc Tú^{1,2}, Trần Đại Lâm³, Đỗ Phúc Quân⁴, Nguyễn Văn Anh⁵, Lê Trọng Huyền⁵, Cao Hồng Hà^{5*}

¹Bệnh viện Tâm thần Trung ương 1, Thường Tín, Hà Nội

²Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

⁴Trung tâm Nghiên cứu Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

⁵Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: ha.caohong@hust.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS OF NANOCOMPOSITE BASED ON REDUCED GRAPHEN OXIDE, POLYDOPAMINE AND COPPER NANO PARTICLES FOR SENSORS OF SULFAMETHOXAZOLE

Development of an effective electrochemical sensor for the sensitive detection of antibiotics in food, pharmaceutical formulations and biological liquids is of current interest. We have looked at possibility of rapid detecting sulfamethoxazole (SMZ), an antibiotic of the sulfonamide family, using a composite of reduced graphene oxide, polydopamine and copper nanoparticles as a modified electrode. The important parameters for synthesis of the composite were identified. Using the modified sensor, linear range of SMZ concentration is 4 - 80 μ M, with $R^2 = 0,9893$ and LOD of 1.12 μ M. Furthermore, the modified electrodes were used for the examination of the SMZ content in a commercial product, with reasonable recover.

Key words: Glassy carbon electrode, electroanalysis, polydopamine, Reduced graphene oxide (rGO), Cu nanoparticles, sulfamethoxazole.

1. Đặt vấn đề

Sulfamethoxazole (SMZ) là một chất kháng sinh thuộc nhóm sulfonamide, được sử dụng kết hợp với các loại thuốc khác trong việc chống nhiễm trùng do vi khuẩn (nhiễm trùng đường hô hấp và tiết niệu) và điều trị bệnh nhân nhiễm HIV [1]. Tuy nhiên, SMZ cũng có thể gây ra nhiều tác dụng phụ, sự có mặt của nó trong môi trường còn gây nguy cơ kháng thuốc kháng sinh [2]. Do đó, việc phân tích SMZ trong các công thức dược phẩm và chất lỏng sinh học thu hút mối quan tâm của nhiều nhà khoa học.

Nhiều phương pháp đã được sử dụng để xác định SMZ trong các mẫu lỏng như sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) [3], quang phổ [4], điện di mao quản [5], hoặc phương pháp điện hóa [6]. So với các phương pháp truyền thống, điện hóa cảm biến dựa trên các điện cực chức năng khác nhau có các ưu điểm sau: đáp ứng nhanh, chi phí thấp, đơn giản và thân thiện với môi trường [6]. Việc ứng dụng polyme trong cảm biến điện hóa và cảm biến sinh học đã tăng lên nhờ chi phí thấp và ổn định tốt, vật liệu polyme đã đóng vai trò quan trọng trong việc cải thiện độ bền, bám dính và độ chọn lọc của cảm biến. Polydopamine (PDA) đã thu hút

nhiều sự chú ý nhờ lớp phủ linh hoạt có thể sử dụng cho bề mặt của hầu hết các vật liệu với độ dày điều chỉnh phù hợp. Các lớp PDA này sau đó có thể tương tác với các hạt nano kim loại (ví dụ hạt nano đồng), loại vật liệu có nhiều tính chất đặc biệt như tỉ lệ giữa điện tích bề mặt trên thể tích lớn, tính dẫn điện tốt, hoạt độ bề mặt cao, kích thước hạt nhỏ [7].

Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp màng polyme compozit trên cơ sở polydopamin và graphen oxit khử, làm nền cho quá trình kết tủa các hạt nano đồng CuNPs, ứng dụng cho chế tạo điện cực trong cảm biến phát hiện thuốc kháng sinh sulfamethoxazole bằng phương pháp von-ampe sóng vuông (SWV).

2. Thục nghiệm

2.1. Hóa chất và thiết bị

Các hoá chất dùng trong nghiên cứu gồm: dopamin (DA), CuSO₄, sulfamethoxazole (SMZ) > 98 % và các hóa chất vô cơ khác thuộc loại tinh khiết phân tích (Hãng Sigma-Aldrich, Đức). Thuốc T.T.S. Năm Thái (Công ty TNHH Thuốc thú y Năm Thái) chứa hàm lượng Sulfamethoxazole 20,0 g/100 mL; Trimethoprim 4,0 g/100 mL.

Các dung dịch chuẩn bị chế từ nước cất hai lần. Các nghiên cứu điện hóa trong báo cáo này được thực hiện trên máy đo điện hóa Palmsens3 sử dụng phần mềm PSTrace 5.7 để điều khiển, nghiên cứu và phân tích kết quả.

Hệ điện hoá bao gồm ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (Glassy Carbon – GC) đường kính 2 mm; điện cực đối là điện cực Pt; điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl.

2.2. Chế tạo điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs

Trước khi biến tính điện cực than thủy tinh, điện cực được đánh bóng bằng bột nhôm oxit cỡ hạt 0,3 µm. Sau đó, được rửa sạch và rung siêu âm 5 giây trong nước cất. Tiếp tục rửa điện cực bằng phương pháp von-ampe vòng (CV) trong HClO₄ 0,1 M. Tiếp đó, nhỏ 4 µL dung dịch graphen oxit (GO) 0,67 mg/mL lên bề mặt điện cực GC và để khô ở nhiệt độ phòng. Khử graphen oxit bằng phương pháp CV trong đệm phosphate (Phosphate Buffer – PB) 0,2M; khoảng thế từ -

0,7V đến +0,45 V; 5 vòng; tốc độ quét là 50 mV/s. Điện cực ký hiệu là GC/rGO. Tiếp đến, lớp PDA được điện phân bằng phương pháp CV trong dung dịch DA 10 mM + PB 0,1 M; 3, 6, hoặc 9 vòng; khoảng thế từ -0,9 V đến +0,9 V; tốc độ quét 30 mV/s. Điện cực ký hiệu GC/rGO/PDA.

Cuối cùng, hạt nano kim loại đồng CuNPs được đưa lên bề mặt điện cực bằng phương pháp CV trong dung dịch CuSO₄ 3 mM + H₃BO₃ 0,1 M ở khoảng thế -1,2V đến +1,0 V; 5, 10, 15 hoặc 20 vòng quét; tốc độ quét 30 mV/s, 50 mV/s hoặc 100 mV/s, tùy theo quá trình khảo sát. Ký hiệu điện cực: GC/rGO/PDA-CuNPs.

Điều kiện tổng hợp vật liệu cũng được nghiên cứu thông qua khảo sát một số thông số quan trọng như chiều dày lớp màng PDA (tương quan với số vòng quét tổng hợp PDA, hàm lượng hạt CuNPs (số vòng quét và tốc độ quét CV).

Kiểm tra độ hoạt động điện hóa của các điện cực bằng phương pháp CV trong dung dịch chứa K₃Fe(CN)₆/ K₄Fe(CN)₆ 5 mM và KNO₃ 0,1 M ở khoảng thế từ -0,15V đến 0,65V; 5 vòng quét với tốc độ quét thế 50 mV/s.

Khả năng đáp ứng điện hóa của điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs theo hàm lượng SMZ được đánh giá bằng kỹ thuật von-ampe sóng vuông (SWV) trong khoảng thế từ 0,4 V – 1,2 V. Dung dịch chứa SMZ và PB (0,2 M). Trước chu kỳ tiếp theo, thực hiện quá trình làm sạch bằng cách áp thế 0,3 V trong 60 giây (có khuấy) để loại bỏ các tạp chất còn sót lại trên bề mặt điện cực.

Khi xây dựng đường chuẩn tín hiệu dòng – nồng độ SMZ, phép đo được thực hiện lặp lại ít nhất 3 lần tại mỗi nồng độ SMZ, và giá trị tín hiệu dòng đỉnh là trung bình của các giá trị đo được.

3. Kết quả và thảo luận

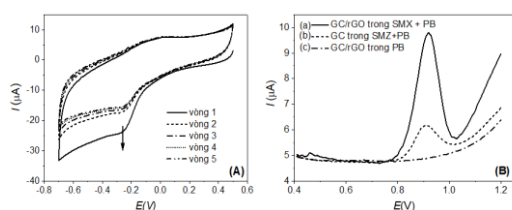
3.1. Sự hình thành các lớp trên bề mặt điện cực

3.1.1. Tổng hợp lớp rGO lên bề mặt điện cực GC

Để tạo ra lớp graphen oxit khử (rGO) trên bề mặt GC, trước tiên GO được đưa lên bề mặt điện cực bằng kỹ thuật nhỏ phủ (drop casting) và để khô. Tiếp theo, lớp GO này được khử trong môi trường đệm PB 0,2 M bằng phương pháp CV, tạo thành

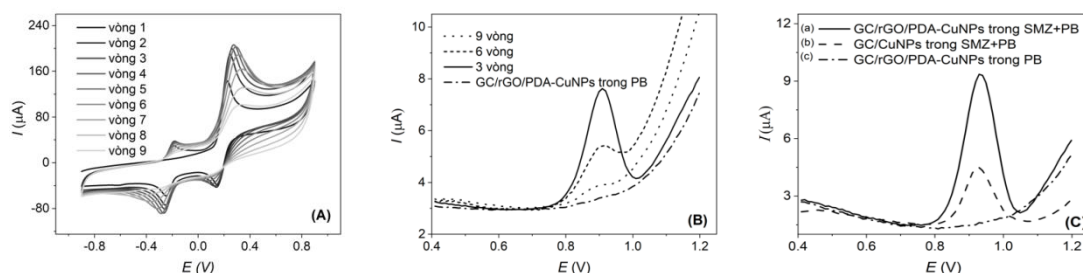
lớp rGO mỏng trên bề mặt điện cực. Để xác định sự có mặt của lớp rGO và hiệu quả của nó, các điện cực GC có phủ rGO và không phủ rGO được sử dụng phân tích dung dịch SMZ 40 μM + PB bằng phương pháp xung vi phân sóng vuông. Các kết quả được thể hiện trên Hình 1. Trong thí nghiệm này, đường nền của phép phân tích được xác định bằng cách đo tín hiệu SWV của điện cực GC/rGO trong dung dịch đệm PB 0,2 M (Hình 1 B).

Có thể thấy ở vòng quét đầu tiên, cường độ dòng điện chênh lệch rất nhiều so với các vòng quét tiếp sau, đồng thời xuất hiện pic ở giá trị điện thế -0,25V (Hình 1 A).



Hình 1. (A). Phổ CV của quá trình khử GO. (B). Tín hiệu SWV của các điện cực: (a) GC/rGO, (b) GC trong dung dịch SMZ 40 μM + PB 0,2 M và (c) của điện cực GC/rGO trong PB 0,2 M

Điều này tương ứng với quá trình khử GO thành rGO, từ đó, làm mất đi một số nhóm chức có chứa oxy như hydroxyl (-OH), epoxy(-O-), cacboxyl (-COOH), cacbonyl (-CO-). Từ vòng quét thứ hai trở đi, sự khác biệt về cường độ dòng điện của quá trình khử này giảm dần và ổn định từ vòng quét



Hình 2. (A) Phổ CV quá trình trùng hợp màng PDA. (B) Tín hiệu SWV của điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs với SMX 40 μM + PB 0,2 M tương ứng với điện cực có số vòng quét CV của quá trình tổng hợp màng PDA là 3; 6 và 9. (C) Tín hiệu SWV của các điện cực (a) GC/rGO/PDA-CuNPs, (b) GC/CuNPs và (c) GC trong dung dịch SMZ 40 μM + PB, (d) GC trong đệm PB 0,2 M

Sự dẫn điện kém đi khi lớp PDA dày hơn cũng thể hiện ở Hình 2 B. Ở đây, các điện cực hoàn toàn giống nhau ở hầu hết các điều kiện tổng hợp và điều kiện phân tích SMZ, chỉ khác nhau ở số vòng

thứ 4. Điều này là do phần lớn các nhóm chức đã bị mất đi tạo thành rGO, điện cực ổn định hơn. Hình 1 B cho thấy, khi phân tích SMZ, điện cực có mặt của rGO có tín hiệu SWV lớn hơn. Điều này cho thấy sự có mặt của rGO trên bề mặt điện cực và làm tăng hiệu quả chuyển điện tích giữa bề mặt điện cực và chất phân tích.

3.1.2. Tổng hợp lớp PDA lên điện cực GC/rGO

Quá trình trùng hợp polydopamin bằng phương pháp CV và ảnh hưởng của chiều dày lớp PDA thể hiện qua số vòng quét CV đến khả năng phân tích SMZ của các điện cực được thể hiện trong Hình 2.

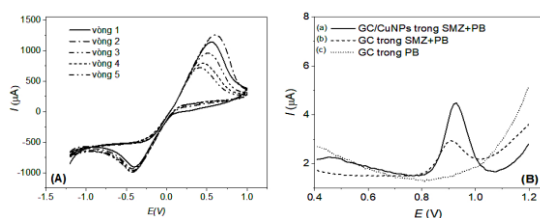
Ở vòng quét thế đầu tiên (Hình 2 A), cường độ dòng điện tăng trong khoảng thế +0,12 V và có đỉnh tại +0,27 V cho thấy quá trình oxy hóa monome dopamin (DA) hình thành nên các gốc tự do hoạt động mạnh, là tiền đề cho sự phát triển mạch của quá trình polyme hóa. Các đường CV tiếp theo cho thấy sự xuất hiện cặp pic tại vị trí điện thế -0,17/-0,23 và 0,24/0,29 V, đặc trưng cho quá trình trùng hợp polydopamin. Ban đầu, mật độ dòng tăng do sự phát triển oxi hóa các monome tạo thành các dimer, oligome, từ đó phát triển thành màng polyme ngày một hoàn thiện. Tuy nhiên từ vòng quét thứ 5 trở đi, màng polyme dày lên làm giảm độ dẫn điện của lớp bề mặt điện cực, theo đó giảm tốc độ trùng hợp màng.

CV khi tổng hợp PDA. Kết quả cho thấy, khi số vòng quét càng lớn, màng PDA càng dày, tín hiệu điện hóa SWV càng nhỏ. Điều này là do PDA không dẫn điện, lớp màng PDA đủ dày sẽ che phủ hoàn toàn bề mặt điện cực, ngăn cản quá trình

chuyển điện tích đến bề mặt tiếp xúc điện cực - dung dịch chất phân tích, do vậy làm giảm hiệu quả phân tích.

Tuy nhiên, vẫn cần có lớp màng PDA này do vai trò của lớp PDA là bắt giữ các ion đồng bằng nhóm catechol hoặc nhóm chức $=NH$ trong cấu trúc của PDA, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khử các ion đồng thành nguyên tử đồng, tạo mầm cho sự phát triển các hạt CuNPs. Có thể thấy, sự có mặt của lớp PDA làm tăng đáng kể tín hiệu SWV của điện cực khi phân tích SMZ (Hình 2 C). Từ các kết quả trên, số vòng quét CV khi tổng hợp màng PDA được chọn là 3 vòng.

3.1.3. Tổng hợp hạt nano đồng (CuNPs) lên bề



Hình 3. (A) Các đường CV của quá trình tổng hợp CuNPs lên điện cực GC/rGO/PDA trong dung dịch $CuSO_4$ 3 mM + H_3BO_3 0,1 M. (B) Tín hiệu SWV của điện cực (a) GC/CuNPs và (b) GC trong SMZ 40 μM + PB 0,2 M và (c) của điện cực GC trong PB 0,2 M. (C – D) Tín hiệu SWV của điện cực GC/rGO/PDA/CuNPs trong dung dịch SMZ +PB tương ứng với tốc độ quét (C) và số vòng quét (D) của quá trình điện phân CuNPs

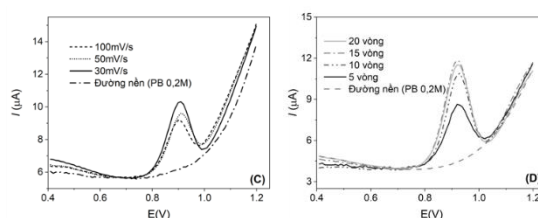
Vai trò của CuNPs cũng được khẳng định thông qua việc so sánh hiệu quả nhận biết SMZ của điện cực GC khi không có mặt CuNPs và khi có mặt CuNPs (Hình 3 B). Có thể thấy khi có mặt CuNPs, cường độ tín hiệu SWV tăng đáng kể, do các hạt kim loại đồng có vai trò làm xúc tác, thúc đẩy cho quá trình oxy hóa SMZ trên bề mặt điện cực.

Tốc độ quét CV nhanh hay chậm của quá trình tổng hợp CV ảnh hưởng đến tốc độ hình thành tinh thể hạt nano đồng. Để tìm giá trị tối ưu, tốc độ của quá trình điện phân được khảo sát với các giá trị 30 mV/s, 50 mV/s, và 100 mV/s. Kết quả thể hiện trên Hình 3 C. Có thể thấy, điện cực với các hạt CuNPs được tổng hợp với tốc độ quét 30 mV/s cho tín hiệu SWV khi nhận biết SMZ là tốt nhất và giảm dần theo sự tăng tốc độ quét. Có thể thấy, khi tốc độ quét lớn hơn, quá trình khử đồng bị giới hạn, do quá trình điện phân đồng không đủ thời gian thực hiện tại điện thế khử, lượng tinh thể đồng hình thành trên bề mặt điện cực ít hơn.

mặt điện cực GC/rGO/PDA bằng phương pháp điện hoá

Hạt nano đồng (CuNPs) được tổng hợp lên bề mặt điện cực GC/rGO/PDA trong dung dịch $CuSO_4$ 3 mM với môi trường H_3BO_3 0,1 M theo phương pháp CV ở khoảng thế từ -1,2 V đến +1,0 V; 5 vòng quét và tốc độ quét 30 mV/s (Hình 3 A). Ảnh hưởng của CuNPs đến tín hiệu nhận biết SMZ được thể hiện trong Hình 3 B.

Các đường CV (Hình 3 A) cho thấy quá trình tổng hợp hạt nano đồng (CuNPs) lên bề mặt điện cực GC/rGO/PDA có sự xuất hiện của cặp pic oxy hóa khử ở vị trí +0,5V /- 0,4 V của đồng trên bề mặt điện cực.



Tương tự, số vòng quét CV cũng được khảo sát, hiệu quả cũng thể hiện thông qua sự nhận biết SMZ (Hình 3 D). Nhận thấy khi tổng hợp CuNPs ở 10 vòng thì tín hiệu điện hóa tăng gần gấp 2 lần so với điện cực tổng hợp CuNPs ở 5 vòng, đồng thời độ ổn định của điện cực vẫn được đảm bảo. Trong khi đó, ở số vòng quét lớn hơn 10, chiều dày lớp CuNPs lớn hơn kéo theo tín hiệu điện hóa cao hơn nhưng điện cực mất đi độ ổn định và độ bền. Trong quá trình tổng hợp CuNPs từ vòng thứ 11 trở đi, có thể thấy rõ hiện tượng lớp CuNPs dần bị bong ra khỏi bề mặt điện cực.

3.2. Đặc trưng điện hóa và hình thái học của các điện cực

3.2.1. Đặc trưng điện hoá của điện cực

Độ hoạt động điện hóa của các điện cực được xác định thông qua phương pháp CV trong dung dịch chứa $K_3Fe(CN)_6$ / $K_4Fe(CN)_6$ 5 mM và KNO_3 1 M từ -0,15 V đến +0,65 V, tốc độ quét 50 mV/s. Kết quả được thể hiện trên Hình 4 A. Có thể thấy, với các điện cực không có lớp PDA thì cường độ tín

hiệu của dòng catot và dòng anot cao hơn hẳn. Tuy nhiên, sự có mặt của lớp màng PDA là cần thiết do PDA có các nhóm chức OH- có khả năng tương tác với các ion Cu^{2+} làm tiền đề để lớp hạt nano đồng CuNPs bám chặt lên bề mặt điện cực. Thực tế, các điện cực không có màng PDA, lớp CuNPs rất dễ bị bong khi thực hiện thí nghiệm nhận biết SMZ. Nhưng do PDA là polyme không dẫn điện, graphene (rGO) được thêm vào để bù cho nhược điểm này của PDA. Như vậy điện cực biến tính thu được GC/rGO/PDA-CuNPs có tính chất điện hoạt cao cho ứng dụng phân tích điện hóa.

Bằng phương pháp biến tính điện cực GC, diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực có thể ước tính. Phương pháp ước tính dựa trên thí nghiệm quét CV dung dịch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM và KNO_3 1 M từ -0,15 V đến +0,65 V với tốc độ quét khác nhau từ 10 đến 120 mV/s.

Theo phương trình Randles-Sevcik, cường độ pic tín hiệu dòng tỷ lệ căn bậc 2 của tốc độ quét thế.

$$I_{pa} = (2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

Trong đó I_{pa} (A) là cường độ dòng anot tại vị trí pic; n là số điện tích trao đổi trong phản ứng oxi hóa khử ($n = 1$); v là tốc độ quét thế vòng (V/s); A là diện tích bề mặt hiệu dụng (bề mặt điện hoạt) (cm^2); C là nồng độ mol/L của $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ pha

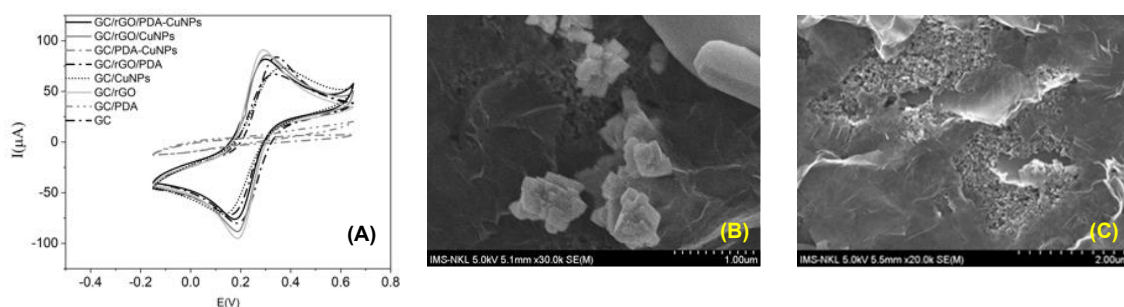
trong dung dịch (có hệ số khuếch tán $D = 6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Đường $I - v^{1/2}$ mô tả mối quan hệ tuyến tính giữa cường độ dòng anot (hoặc cường độ dòng catot) vào căn bậc hai tốc độ quét thế. Từ đó, tính gần đúng được diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực làm việc thông qua hệ số góc (k) của đường tuyến tính $I - v^{1/2}$ theo phương trình:

$$A = k / [(2,69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C]$$

Trong đó $k = 2,293 \times 10^{-4}$; n là số điện tử trao đổi trong phản ứng oxi hóa khử, $n = 1$; C nồng độ mol/ cm^3 của $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($C = 5 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$); D là hệ số khuếch tán của chất $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, trong dung dịch $D = 7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Tính được diện tích bề mặt điện hoạt của điện cực biến tính GC/rGO/PDA-CuNPs được tính là $7,45 \text{ mm}^2$ cao hơn so với điện cực GC chưa biến tính là $7,06 \text{ mm}^2$. Mặc dù các điện cực GC/rGO và GC/rGO/CuNPs có bề mặt điện hoạt lớn và là các điện cực có hoạt động điện hóa tốt nhưng khi không có lớp PDA, các điện cực này kém bền, dễ bị bong khỏi bề mặt điện cực than thủy tinh.

Như vậy, hệ vật liệu rGO/PDA-CuNPs đã làm tăng khả năng trao đổi electron giữa điện cực làm việc và các chất phản ứng, đồng thời đảm bảo tính ổn định và tính bền của hệ điện cực.



Hình 4. (A) CV trong dung dịch chứa $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM + KNO_3 1M với các điện cực khác nhau. (B-C) Ảnh SEM của bề mặt các hệ vật liệu (B) rGO/PDA-CuNPs; (C) rGO/PDA

3.2.2. Hình thái học của bề mặt điện cực

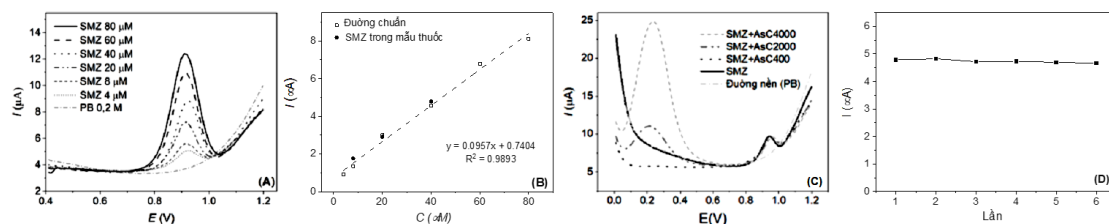
Ảnh SEM (Hình 4 B-C) của các hệ vật liệu rGO/PDA-CuNPs và rGO/PDA cho thấy các hạt nano đồng CuNPs (các cụm màu sáng), kích thước 400 – 600 nm bám trên bề mặt của lớp rGO/PDA (Hình 4 B) trong khi sự có mặt của lớp PDA gần như không quan sát được do lớp này quá mỏng.

3.3. Khả năng phân tích SMZ của điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs

3.3.1. Xây dựng đường chuẩn phân tích hàm lượng SMZ

Hàm lượng SMZ được phân tích bằng phương pháp von-ampe sóng vuông (SWV) sử dụng điện cực GCE/rGO/PDA-CuNPs, đo các dung dịch có nồng độ SMZ (được pha từ SMZ chuẩn) trong đệm

PB thay đổi từ 4 μM đến 80 μM . Từ đó, xây dựng đường chuẩn mô tả mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ SMZ và tín hiệu điện hóa thu được (Hình 5 A-B). Theo Hình 5 A-B, sự gia tăng dòng đỉnh



Hình 5. (A) Đường SWV của điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs, (B) Đường chuẩn ứng với các nồng độ SMZ khác nhau và giá trị dòng đỉnh của SMZ trong thuốc thương mại; (C) Tín hiệu SWV của điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs trong dung dịch SMZ 40 μM +PB 0,2 M với nồng độ axit ascorbic gấp 0,10, 50,100 lần nồng độ SMZ; (D) Mật độ dòng đỉnh khi phân tích SMZ 40 μM trong đệm PB 0,2 M bằng phương pháp SWV sử dụng điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs ứng với các lần phân tích khác nhau

3.3.2. Ảnh hưởng của tạp chất

Axit ascorbic là một trong các tạp chất thường có mặt trong mẫu dư lượng thuốc kháng sinh với hàm lượng lớn. Sự có mặt của axit này có thể ảnh hưởng đến kết quả xác định. Kết quả Hình 5 C cho thấy tín hiệu SWV của SMZ 40 μM trong dung dịch đo khi không có và khi có mặt axit ascorbic ở nồng độ 400 μM , 2 mM, 4 mM, trên điện cực làm việc GC/rGO/PDA-CuNPs.

Kết quả cho thấy tín hiệu của axit ascorbic và SMZ được tách hoàn toàn ở các vị trí 0,2V và 0,92 V, đồng thời cường độ tín hiệu của SMZ hầu như không thay đổi, kể cả khi nồng độ của axit ascorbic lên đến 100 lần. Điều này chứng tỏ axit ascorbic không làm ảnh hưởng đến sự phân tích SMZ trên điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs.

3.3.3. Độ lặp lại và độ ổn định của điện cực khi phân tích SMZ

Độ ổn định của các điện cực được kiểm tra trên cơ sở so sánh tín hiệu SWV khi tiến hành phân tích SMZ 40 μM trong dung dịch PB 0,2 M. Trong đó, lần đo mẫu 1 tương ứng với điện cực vừa được tổng hợp. Lần đo mẫu 2 - 6 tương ứng với điện cực được ngâm trong đệm 1 giờ, 2 giờ, 4 giờ, 18 giờ và 21 ngày, Hình 5 D. Có thể thấy, các giá trị của I_p tương đối ổn định sau 6 lần đo. Điều này cho thấy điện cực có độ lặp lại và độ ổn định cao trong khoảng thời gian tối thiểu là 21 ngày với giá trị dòng đỉnh đạt 97,45 % so với giá trị ứng với

tăng tương ứng với nồng độ trong khoảng 4 đến 80 μM . Đường chuẩn thiết lập được trong khoảng nồng độ này là: $\Delta I_p = 0,7404 + 0,0957 \times C_{\text{SMZ}}$ với $R^2 = 0,9893$ và LOD = 1,12 μM .

điện cực vừa được tổng hợp và giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) là 3,26 %.

3.3.4. Ứng dụng trong xác định hàm lượng SMZ trong mẫu thuốc thương mại

Từ kết quả Hình 5 A-B cho thấy việc ứng dụng điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs để xác định hàm lượng SMZ là hoàn toàn khả thi. Trên cơ sở đó, điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs được sử dụng để xác định SMZ trong mẫu thuốc thương mại T.T.S Năm Thái. Mẫu thuốc (chứa SMZ có nồng độ gốc là 20 mg/100 mL) được pha trong môi trường đệm PB 0,2 M với ba giá trị nồng độ C_{SMZ} : 10,10; 20,20 và 40,15 μM . Sau đó, SMZ được tiến hành phân tích điện hoá bằng điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs, kết quả cho thấy nồng độ xác định được tương ứng là: 10,73; 20,67 và 42,26 μM (Hình 5 B) với tỷ lệ thu hồi lần lượt là 106,2; 102,3 và 105,3 %.

Như vậy, có thể thấy điện cực GC/rGO/PDA-CuNPs có tiềm năng ứng dụng chế tạo cảm biến điện hóa nhận biết SMZ trong các mẫu thuốc thương mại với độ thu hồi có thể trong khoảng từ 102 - 106%. Độ thu hồi chưa cao có thể do phương pháp đường chuẩn đối với mẫu thực do ảnh hưởng của yếu tố nền của mẫu thuốc. Để cải thiện độ chính xác của phép đo, nên sử dụng phương pháp thêm chuẩn khi phân tích mẫu, từ đó hạn chế được sai số phép đo do nền.

4. Kết luận

- Đã tìm được điều kiện cho quá trình tổng hợp hệ

hệ vật liệu rGO/PDA-CuNPs cho điện cực làm việc, trong đó rGO cải thiện độ dẫn điện của điện cực, lớp polydopamine gắn kết bề mặt GC/rGO với các hạt nano đồng (CuNPs), thành phần có vai trò là xúc tác điện hóa, tăng tín hiệu nhận biết SMZ.

- Đã xây dựng đường chuẩn cho thấy sự thay đổi tuyến tính của cường độ dòng đỉnh theo nồng độ cho thấy khoảng tuyến tính cho xác định SMZ từ 4 đến 80 μM với LOD là 1,12 μM .

- Bước đầu thử nghiệm phân tích hàm lượng thuốc kháng sinh Sulfamethoxazole thương mại (T.T. S Năm Thái) tại 3 nồng độ cho kết quả khả quan.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.99-2018.357.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Dmitrienko S. G., Kochuk E. V., Apyari V. V., Tolmacheva V. V., Zolotov Y. A, (2014). Recent advances in sample preparation techniques and methods of sulfonamides detection – A review. *Analytica Chimica Acta*, **850**, 6-25.

[2] Baran W., Adamek E., Ziemiańska J., Sobczak A, (2011). Effects of the presence of sulfonamides in the environment and their influence on human health. *Journal of Hazardous Materials*, **196**, 1-15.

[3] Sun N., Wu S., Chen H., Zheng D., Xu J., Ye Y, (2012). Determination of sulfamethoxazole in

milk using molecularly imprinted polymer monolith microextraction coupled to HPLC. *Microchimica Acta*, **179(1-2)**, 33-40.

[4] Nagaraja P., Sunitha K. R., Vasantha R. A., Yathirajan H. S, (2002). Iminodibenzyl as a novel coupling agent for the spectrophotometric determination of sulfonamide derivatives. *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics: official journal of Arbeitsgemeinschaft fur Pharmazeutische Verfahrenstechnik e.V*, **53(2)**, 187-192.

[5] Lara F. J., García-Campaña A. M., Neusüss C., Alés-Barrero F, (2009). Determination of sulfonamide residues in water samples by in-line solid-phase extraction-capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, **1216(15)**, 3372-3379.

[6] Ramya M., Kumar P. S., Rangasamy G., Shankar V. U., Rajesh G., Nirmala K, (2023). Experimental investigation of the electrochemical detection of sulfamethoxazole using copper oxide-MoS₂ modified glassy carbon electrodes. *Environmental Research*, **216(Part 1)**, 114463.

[7] Balasubramanian P., Velmurugan M., Chen S. M., Hwa K. Y, (2017). Optimized electrochemical synthesis of copper nanoparticles decorated reduced graphene oxide: Application for enzymeless determination of glucose in human blood. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **807**, 128-136.