

# Tổng hợp và ứng dụng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong cảm biến điện hóa nhằm xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion

Cao Thị Thanh<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Huyền<sup>1</sup>, Phạm Văn Trinh<sup>1</sup>, Nguyễn Văn Tú<sup>1</sup>, Phạm Thanh Bình<sup>1</sup>, Lê Thị Quỳnh Xuân<sup>1</sup>, Nguyễn Ngọc Anh<sup>1</sup>, Lương Trúc Quỳnh Ngân<sup>1</sup>, Vũ Xuân Hòa<sup>2</sup>, Hiroya Abe<sup>3</sup>, Nguyễn Văn Chúc<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Khoa học và Công nghệ, Trường Đại học Khoa học, Đại học Thái Nguyên, phường Phan Đình Phùng, tỉnh Thái Nguyên, Việt Nam

<sup>3</sup>Viện nghiên cứu Kết nối và mối hàn, Đại học Osaka, Nhật Bản, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

<sup>4</sup>Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 27/3/2024; ngày chuyển phản biện 29/3/2024; ngày nhận phản biện 12/4/2024; ngày chấp nhận đăng 16/4/2024

## Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các màng vật liệu tổ hợp graphene/ống nano carbon/hạt nano vàng (Gr/CNTs/AuNPs) dạng xốp và không xốp được tổng hợp trên đế đồng bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) nhiệt. Hình thái học bề mặt, cấu trúc và đặc tính điện hóa của các màng Gr/CNTs/AuNPs được khảo sát thông qua các phép đo như kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ tán xạ Raman, phổ điện hóa. Kết quả nghiên cứu ảnh FESEM và TEM cho thấy, màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs có dạng xốp khi nguồn carbon cung cấp cho quá trình CVD nhiệt là hỗn hợp của khí metan (CH<sub>4</sub>) và chất hoạt động bề mặt sodium deoxycholate (SDC) trong dung dịch chứa hạt AuNPs. Kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp cao hơn khoảng 1,8 lần so với điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng không xốp. Phổ tổng trở điện hóa (EIS) cũng cho thấy trở kháng của mẫu màng xốp nhỏ hơn so với mẫu màng không xốp. Cảm biến trên cơ sở sử dụng màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp đã được lựa chọn để xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion và giới hạn phát hiện (LOD) của cảm biến được xác định bằng  $1,78 \times 10^{-2}$  ppb trong dải đo nồng độ  $10^{-2}$  -  $10$  ppb.

**Từ khóa:** cảm biến điện hóa, fenitrothion, Gr/CNTs/AuNPs.

**Chỉ số phân loại:** 1.3, 1.4, 2.5

## Fabrication and application of Gr/CNTs/AuNPs hybrid material in electrochemical sensor for determining the concentration of fenitrothion pesticide residues

Thi Thanh Cao<sup>1</sup>, Thi Huyen Nguyen<sup>1</sup>, Van Trinh Pham<sup>1</sup>, Van Tu Nguyen<sup>1</sup>, Thanh Binh Pham<sup>1</sup>, Thi Quynh Xuan Le<sup>1</sup>, Ngoc Anh Nguyen<sup>1</sup>, Truc Quynh Ngan Luong<sup>1</sup>, Xuan Hoa Vu<sup>2</sup>, Hiroya Abe<sup>3</sup>, Van Chuc Nguyen<sup>1,4\*</sup>

<sup>1</sup>Institute of Materials Science, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Institute of Science and Technology, TNU-University of Sciences, Phan Dinh Phung Ward, Thai Nguyen Province, Vietnam

<sup>3</sup>Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka 567-0047, Japan

<sup>4</sup>Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Hanoi, Vietnam

Received 27 March 2024; revised 12 April 2024; accepted 16 April 2024

## Abstract:

In this study, porous and non-porous graphene/carbon nanotube/gold nanoparticles (Gr/CNTs/AuNPs) hybrid material films were fabricated on copper substrates by chemical vapour deposition (CVD) method. The morphology, structure and electrochemical properties of the Gr/CNTs/AuNPs films were investigated via field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy, and electrochemical measurements. FESEM and TEM images show that the Gr/CNTs/AuNPs hybrid film has a porous structure when the carbon source for the CVD process is a mixture of methane (CH<sub>4</sub>) gas and the surfactant sodium deoxycholate (SDC) in solution containing AuNPs. The cyclic voltammetry (CV) characteristics show that the peak current of the electrode coated with porous Gr/CNTs/AuNPs film is 1.8 times higher than that of the electrode coated with non-porous Gr/CNTs/AuNPs film. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) also shows that the impedance of the porous sample is smaller than that of the non-porous sample. A sensor based on a porous Gr/CNTs/AuNPs film was used as an electrochemical platform for the determination of the residue concentration of the pesticide fenitrothion (Feni), and the limit of detection (LOD) of the sensor was estimated to be about  $1.78 \times 10^{-2}$  ppb within a concentration range of  $10^{-2}$ - $10$  ppb.

**Keywords:** electrochemical sensor, fenitrothion, Gr/CNTs/AuNPs.

**Classification numbers:** 1.3, 1.4, 2.5

\*Tác giả liên hệ: Email: chucnv@ims.vast.vn

## 1. Đặt vấn đề

Các chất ô nhiễm hữu cơ đang trở thành mối quan tâm lớn trên toàn cầu do ảnh hưởng của chúng đến môi trường, động vật và sức khỏe con người. Trong số các chất ô nhiễm hữu cơ, các hợp chất photpho hữu cơ thường được sử dụng nhiều để làm thuốc trừ sâu. Thuốc trừ sâu họ lân hữu cơ như fenitrothion được phát hiện nhiều trong đất, nước, thực phẩm... và chất gây ô nhiễm này là một trong những nguyên nhân gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người (gây buồn nôn, nhức đầu, yếu cơ, giảm trí nhớ...) [1, 2]. Chính vì vậy, việc phát triển phương pháp để xác định định lượng nồng độ fenitrothion ở nồng độ thấp với độ chính xác cao là một trong những nhiệm vụ đầy thách thức đối với các nhà khoa học. Một số phương pháp phân tích truyền thống như sắc ký [3-5] và quang phổ [6] đã được sử dụng để xác định nồng độ fenitrothion, tuy nhiên những phương pháp này đòi hỏi dụng cụ, thiết bị đắt tiền, đội ngũ nhân viên cần được đào tạo chuyên sâu cũng như các bước chuẩn bị mẫu phức tạp, tốn thời gian chuẩn bị mẫu và phân tích. Hiện nay, phương pháp điện hóa được coi là một trong những phương pháp đơn giản để xác định nồng độ fenitrothion do thiết bị có chi phí thấp, độ nhạy cao. Ngoài ra, việc chuẩn bị mẫu đo không đòi hỏi quá cầu kỳ và phức tạp. Để tăng khả năng phát hiện của cảm biến điện hóa, điện cực làm việc của cảm biến điện hóa thường được tích hợp với vật liệu nano có diện tích bề mặt lớn, độ dẫn điện tốt, khả năng vận chuyển điện tích tốt, khả năng điện hóa và tính ổn định cao, đồng thời khả năng chức năng hóa bề mặt dễ dàng và liên kết tốt với các phân tử sinh học. Một trong số các vật liệu nano thường dùng để tích hợp lên trên bề mặt điện cực làm việc của điện cực cảm biến điện hóa đó là các hạt nano kim loại như vàng (AuNPs) [7], bạc (AgNPs) [8], vật liệu ống nano carbon (CNTs) [9], graphene (Gr) [10], tổ hợp các hạt nano oxit kim loại với CNTs [11]... Bên cạnh các vật liệu nano kể trên, một số kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy, việc sử dụng vật liệu tổ hợp nano carbon (Gr/CNTs) với các hạt nano kim loại sẽ làm tăng diện tích bề mặt, độ dẫn điện, khả năng truyền điện tích, khả năng tương thích sinh học và độ nhạy của cảm biến điện hóa so với cảm biến chỉ tích hợp vật liệu đơn lẻ là các hạt nano kim loại, CNTs, Gr hoặc tổ hợp giữa CNTs hoặc Gr với nano kim loại [12-14].

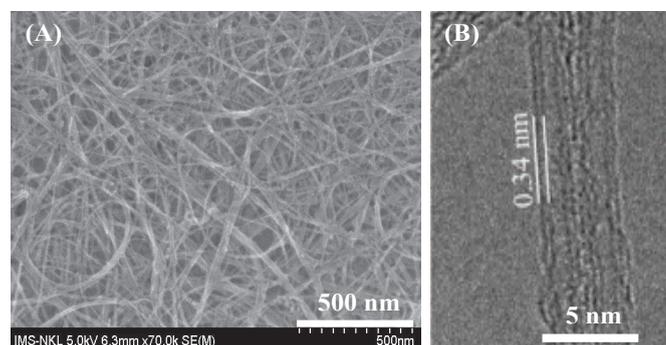
Trong nghiên cứu trước [14], chúng tôi tổng hợp thành công màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD) nhiệt và bước đầu đánh giá hoạt tính điện hóa của chúng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp màng vật

liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp và không xốp bằng phương pháp CVD nhiệt, so sánh hình thái học bề mặt, cấu trúc, hoạt tính điện hóa và ứng dụng vật liệu tổ hợp này trong cảm biến điện hóa để xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Vật liệu

Đế đồng (Cu) sử dụng để tổng hợp màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs là đế Cu đa tinh thể, độ sạch 99,8% với chiều dày 25  $\mu\text{m}$  được mua từ Công ty Alfa-Aesar (Mỹ). Các bước xử lý đế Cu để tổng hợp màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs giống với các bước xử lý đế Cu được sử dụng để tổng hợp màng Gr pha tạp đồng clorua [15]. Vật liệu CNTs hai tường được tổng hợp bằng phương pháp CVD nhiệt và được chức năng hóa bởi nhóm chức COOH [16]. Hình 1A và 1B tương ứng là ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) của các sợi CNTs hai tường.



Hình 1. (A) Ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và (B) Kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM) đặc trưng của sợi CNTs hai tường.

Ảnh FESEM (hình 1A) cho thấy, các sợi CNTs sạch, có chiều dài vài  $\mu\text{m}$ . Ảnh chụp HRTEM (hình 1B) là ảnh đặc trưng của hai sợi CNTs hai tường, mỗi sợi có đường kính khoảng 2 nm và khoảng cách giữa các tường của từng sợi là 0,34 nm.

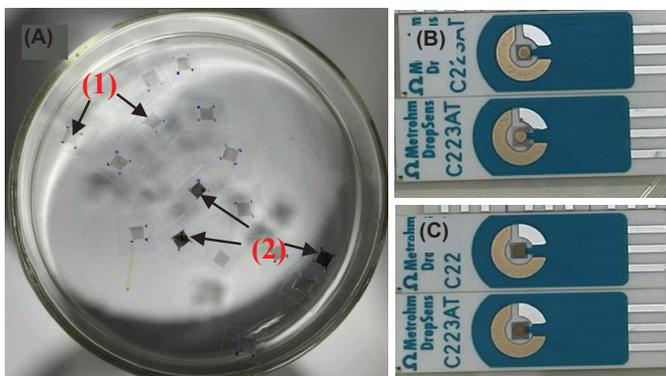
Các hạt nano vàng (AuNPs) kích thước trung bình 10-15 nm được tổng hợp bằng phương pháp hóa học trong hai trường hợp: có và không có chất hoạt động bề mặt sodium deoxycholate (SDC) [14].

Dung dịch đệm muối photphat (phosphate buffered saline - PBS, pH=7,4), chất tạo liên kết glutaraldehyde (GA), các muối potassium hexacyanoferrate (III)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  độ sạch trên 95%, potassium hexacyanoferrate (II) trihydrate

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$  độ sạch trên 98%, potassium chloride (KCl) độ sạch trên 95%, ammonium persulfate  $(NH_4)_2S_2O_8$  độ sạch trên 98%, enzyme acetylcholinesterase (AChE) và cơ chất acetylthiocholine iodide (ATCI) độ sạch trên 98% được mua từ Mỹ, fenitrothion độ sạch trên 95% được mua từ Anh. Điện cực in ba chân gold electrode (AuE) có điện cực làm việc bằng vàng đường kính 1,6 mm (model DRP-C223AT) được mua từ DropSens (Tây Ban Nha).

## 2.2. Tổng hợp màng Gr/CNTs/AuNPs trên đế Cu và trên đế vi điện cực

Để tổng hợp màng Gr/CNTs/AuNPs trên đế Cu, 50 ml dung dịch có chứa các hạt AuNPs (0,4 mM) có và không có chất hoạt động bề mặt SDC đã được trộn và khuấy đều cùng với 30 ml dung dịch có chứa vật liệu CNTs-COOH (0,5 g/l). Tiếp theo, 50 ml dung dịch hỗn hợp đồng nhất chứa CNTs/AuNPs có và không có chất hoạt động bề mặt SDC được phủ lên trên bề mặt đế Cu (2x2 cm). Mẫu sau đó được để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng trong 12 giờ và được bảo quản ở trong bình hút ẩm để sử dụng cho mục đích thí nghiệm. Để tiến hành CVD nhiệt, các đế Cu phủ bởi vật liệu tổ hợp CNTs/AuNPs được đưa vào trong lòng ống phản ứng thạch anh và thực hiện quá trình CVD nhiệt ở nhiệt độ 1.000°C trong hỗn hợp các khí ( $Ar$ ,  $H_2$  và  $CH_4$ ) với tỷ lệ tốc độ thổi khí tương ứng  $Ar/H_2/CH_4$  là: 50 sccm/20 sccm/0,3 sccm ( $cm^3/phút$ ) trong thời gian 30 phút. Sau thời gian 30 phút CVD nhiệt, các đế Cu chứa màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs được đưa ra ngoài và cắt thành các tấm nhỏ với kích thước khoảng 1,6x1,6 mm phù hợp với kích thước của điện cực làm việc như được thể hiện trong hình 2.



**Hình 2.** (A) Ảnh chụp bề mặt mẫu các màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs nổi trên bề mặt nước sau khi được ăn mòn và tách ra khỏi đế đồng: (1) mẫu màng không xốp và (2) mẫu màng xốp. Ảnh chụp bề mặt mẫu màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs sau khi được phủ lên trên bề mặt các đế vi điện cực cảm biến (bên phải): (B) Mẫu màng không xốp; (C) Mẫu màng xốp.

Để tách và chuyển các màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs từ đế Cu sang đế vi điện cực cảm biến, các đế Cu đã được ăn mòn bằng dung dịch muối ammonium persulfate  $(NH_4)_2S_2O_8$  nồng độ 0,3 M. Trong suốt quá trình ăn mòn đế Cu và chuyển màng, các mẫu màng Gr/CNTs/AuNPs được giữ cố định bằng khung Teflon hoặc polymer (hình 2A). Hình 2B và 2C tương ứng là ảnh chụp các màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trên bề mặt điện cực làm việc của vi điện cực cảm biến ứng với màng dạng không xốp (khi không sử dụng chất hoạt động bề mặt SDC trong quá trình CVD) và xốp (khi sử dụng chất hoạt động bề mặt SDC trong quá trình CVD).

## 2.3. Cố định enzyme

Ủ điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong hơi GA bão hòa tại nhiệt độ phòng trong thời gian 15 phút. Tiếp theo, nhỏ 2  $\mu l$  dung dịch enzyme AChE nồng độ 5 U/ $\mu l$  lên trên điện cực làm việc. Sau đó, ủ điện cực trong hơi GA bão hòa tại nhiệt độ 4°C trong thời gian 90 phút để hình thành các liên kết chéo giữa enzyme-enzyme, enzyme và vật liệu của điện cực. Loại bỏ GA và enzyme dư bằng dung dịch PBS. Các điện cực cảm biến sau đó được bảo quản tại nhiệt độ -20°C cho tới khi được sử dụng.

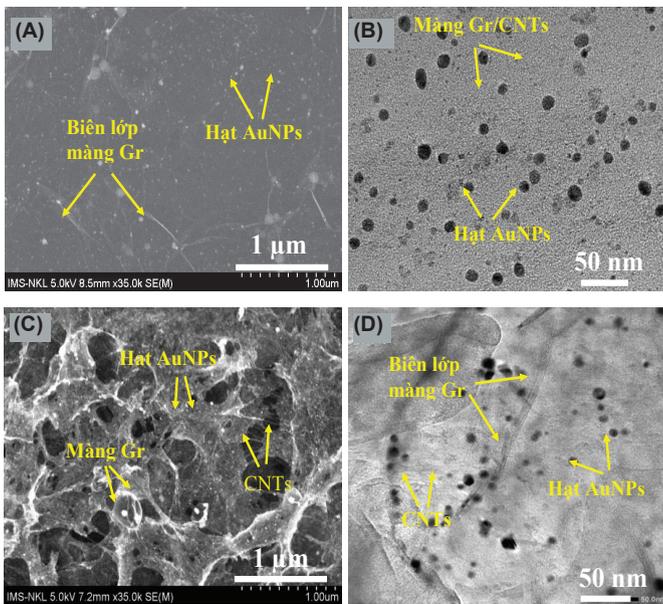
## 2.4. Phương pháp nghiên cứu

Hình thái học bề mặt và đặc trưng cấu trúc của màng Gr/CNTs/AuNPs được đánh giá thông qua kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM, S-4800, Hitachi), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM, JEM 2100, Joel), tán xạ micro Raman (XploRA, Horiba) với nguồn laser kích thích bước sóng 532 nm. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ thiết bị điện hóa cầm tay Dropsens  $\mu$ stat-i400 (Metrohm Co., Ltd., Thụy Sĩ). Các đặc trưng điện hóa của các màng Gr/CNTs/AuNPs được khảo sát thông qua phép đo quét thế vòng tuần hoàn (CV) trong dung dịch  $K_3Fe(CN)_6$  5 mM, KCl 1 M ở dải đo từ -0,3÷0,6 V với tốc độ quét 0,1 vòng/giây, bước quét 0,005 mV, tần số quét 10 Hz và phổ tổng trở điện hóa (EIS) trong dung dịch  $Fe(CN)_6^{3-/4-}$  10 mM, KCl 0,1 M ở dải đo từ 10 kHz÷0,1 Hz. Đặc trưng điện hóa của cảm biến sinh học được khảo sát thông qua phương pháp sóng xung vuông (SWV) trong dung dịch cơ chất ATCI 1 mM, ở dải đo từ 0,1÷0,7 V, bước quét 0,01 mV, thế quét 0,05 V, tần số quét 10 Hz.

## 3. Kết quả và bàn luận

### 3.1. Hình thái học bề mặt của màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs

Hình thái học bề mặt của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs không xốp và xốp được đánh giá thông qua ảnh chụp FESEM và TEM như được trình bày ở hình 3.



**Hình 3.** Các ảnh kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) và kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) tương ứng của các mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong trường hợp: (A), (B) mẫu không xấp và (C), (D) mẫu xấp.

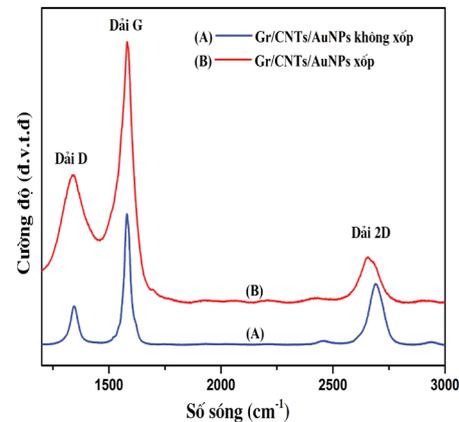
Kết quả phân tích ảnh FESEM (hình 3A) và TEM (hình 3B) cho thấy, trong trường hợp không có chất hoạt động bề mặt SDC, bề mặt của mẫu Gr/CNTs/AuNPs tổng hợp được là tương đối phẳng và mỏng. Các hạt AuNPs được phủ tương đối đồng đều lên trên bề mặt của mẫu chứa Gr/CNTs. Bên cạnh sự xuất hiện của các hạt AuNPs còn có sự xuất hiện của các đường biên lớp màng Gr (hình 3A). Màng Gr hình thành trong trường hợp này là do sự phân hủy khí CH<sub>4</sub> trong quá trình CVD nhiệt thành các nguyên tử hydrogen và các nguyên tử carbon. Các nguyên tử carbon này lắng đọng trên bề mặt để đồng và kết thành cấu trúc graphene [17]. Do màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs mỏng và các sợi CNTs hai tường có đường kính rất nhỏ (~2 nm), vì vậy rất khó để có thể quan sát được các sợi CNTs trong cả ảnh FESEM (hình 3A) và TEM (hình 3B).

Quan sát ảnh FESEM (hình 3C) và TEM (hình 3D) cho thấy, trong trường hợp có chất hoạt động bề mặt SDC, bề mặt của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs tổng hợp được là xấp. Sự xuất hiện các lỗ xấp trong màng vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs có thể được giải thích như sau: chất hoạt động bề mặt SDC giống như chất tạo các bọt hình cầu, xung quanh là các hạt AuNPs và các sợi CNTs [18]. Các bọt hình cầu chất SDC này bị phân hủy trong quá trình CVD nhiệt thành các nguyên tử carbon và kết thành cấu trúc graphene. Sự có mặt của khí CH<sub>4</sub> có thể nhằm giúp tạo màng tổ hợp

Gr/CNTs/AuNPs có cấu trúc liên tục trên bề mặt để đồng sau quá trình CVD nhiệt. Với cấu trúc màng xấp, các biên màng Gr, các sợi CNTs đan xen lẫn nhau và các hạt AuNPs có thể được quan sát rất rõ (hình 3D).

### 3.2. Phổ Raman của màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs

Chất lượng của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs được xác định thông qua việc phân tích phổ Raman như được trình bày trong hình 4.

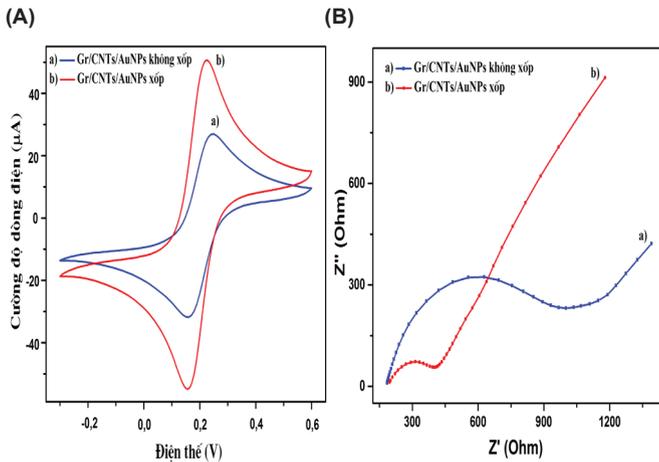


**Hình 4.** Phổ Raman của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs: (A) mẫu không xấp và (B) mẫu xấp.

Kết quả nghiên cứu phổ Raman (hình 4) cho thấy, cả hai loại mẫu Gr/CNTs/AuNPs được tổng hợp trong trường hợp không sử dụng và có sử dụng chất hoạt động bề mặt SDC đều xuất hiện các dải phổ đặc trưng: Dải D, ứng với số sóng ~1340 cm<sup>-1</sup>, thể hiện sự sai hỏng về cấu trúc và tạp carbon vô định hình trong cấu trúc của graphite. Dải G, ứng với số sóng ~1582 cm<sup>-1</sup>, thể hiện độ trật tự và độ tinh khiết của graphite. Dải 2D, ứng với số sóng ~2680 cm<sup>-1</sup>, thể hiện cấu trúc graphite. Tỷ lệ cường độ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> và I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> lần lượt là: 0,22 và 0,47 với mẫu tổng hợp không sử dụng SDC và 0,56 và 0,29 với mẫu tổng hợp sử dụng SDC. Tỷ lệ cường độ I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> tăng và tỷ lệ I<sub>2D</sub>/I<sub>G</sub> giảm của mẫu tổng hợp khi có sử dụng SDC có thể là do nguồn carbon hóa từ SDC cho chất lượng graphene không tốt bằng khi sử dụng nguồn carbon là khí CH<sub>4</sub>, vì vậy có thể làm tăng sai hỏng về cấu trúc và tạp carbon vô định hình trong cấu trúc graphite.

### 3.3. Điện hóa của màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs

Hình 5 là kết quả đo: (A) phổ quét thế vòng CV và (B) phổ tổng trở điện hóa EIS của điện cực được phủ bởi màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs trong trường hợp: (a) mẫu không xấp và (b) mẫu xấp.



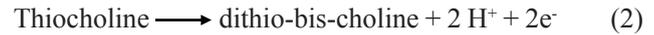
**Hình 5. Phổ quét thế vòng tuần hoàn (CV) (A) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) của điện cực được phủ bởi màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs (B).** (a) mẫu không xóp và (b) mẫu xóp được quét trong dung dịch  $K_3Fe(CN)_6$  5 mM, KCl 1M, tốc độ quét 0,1 V/s, tần số quét 10 Hz.

Kết quả đo phổ CV (hình 5A) cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng của điện cực phủ bởi màng Gr/CNTs/AuNPs không xóp và xóp được xác định lần lượt là 33,13 và 59,55  $\mu A$ . Từ phương trình Randles-Sevcik [19], diện tích hoạt động điện hóa của bề mặt điện cực phủ bởi màng Gr/CNTs/AuNPs không xóp và xóp cũng được xác định lần lượt là  $\sim 0,028$  và  $\sim 0,051 \mu A/cm^2$ . Kết quả đo phổ tổng trở điện hóa EIS (hình 5B) cho thấy, trở kháng của mẫu màng xóp nhỏ hơn so với mẫu màng không xóp. Kết quả này cho thấy, độ dẫn và khả năng truyền điện tích của mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xóp tốt hơn so với mẫu màng tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng không xóp. Các đặc tính điện hóa của màng Gr/CNTs/AuNPs dạng xóp tốt hơn có thể là do diện tích hoạt động điện hóa của bề mặt mẫu màng xóp tăng ( $\sim 1,8$  lần) so với mẫu màng không xóp, vì vậy làm tăng số lượng các hạt AuNPs trên bề mặt và làm tăng diện tích tiếp xúc và tốc độ truyền điện tử giữa chất điện ly và điện cực. Trên cơ sở các kết quả điện hóa thu được, mẫu màng Gr/CNTs/AuNPs dạng xóp đã được lựa chọn thử nghiệm trong cảm biến điện hóa để xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion.

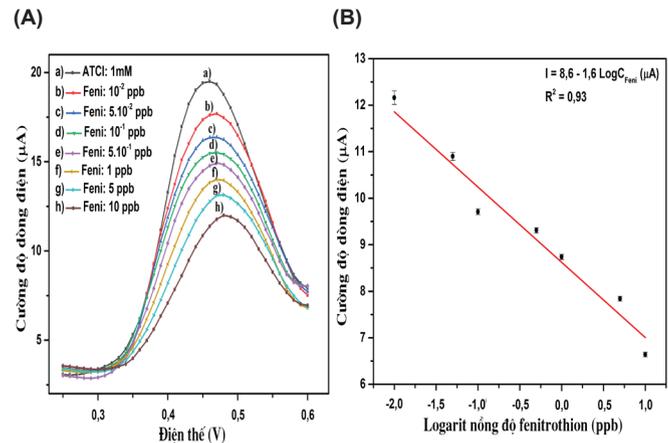
### 3.4. Xác định nồng độ thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion (Feni)

Fenitrothion là thuốc bảo vệ thực vật có gốc phosphat  $-P=O$ , gốc này có khả năng liên kết với tâm hoạt động của enzyme AChE [20, 21]. Nguyên lý hoạt động của cảm biến là dựa trên phản ứng thủy phân của enzyme ATCI với xúc tác là enzyme AChE như phương trình phản ứng (1) và (2) [20]. Sự phát hiện fenitrothion dựa trên sự ức chế cạnh tranh của nó đối với cơ chất ATCI với sự có mặt của xúc tác enzyme AChE. Khi các tâm hoạt động của enzyme AChE tương tác với cơ chất ATCI, tạo ra thiocholine và acid acetic. Thiocholine là một chất điện động tạo ra đỉnh oxy hóa không thể đảo ngược. Sự giảm hoạt tính của AChE dẫn tới làm giảm dòng oxy hóa của thiocholine. Sự có mặt của

fenitrothion sẽ làm giảm hoạt tính của enzyme AChE liên kết với các tâm hoạt động của nó, dẫn đến giảm quá trình oxy hóa dòng thiocholine, tức là làm giảm khả năng hoạt hóa xúc tác và giảm dòng đáp ứng của cảm biến.



Hình 6A và 6B lần lượt là kết quả đo phổ SWV và mối liên hệ giữa dòng đỉnh đáp ứng với logarit nồng độ fenitrothion của cảm biến với các nồng độ fenitrothion thay đổi từ  $10^{-2}$  đến 10 ppb.



**Hình 6. Phổ Von-Ampe sóng vuông (SWV) (A) và mối liên hệ giữa dòng đỉnh đáp ứng với logarit nồng độ fenitrothion (B).**

Kết quả đo phổ SWV (hình 6A) cho thấy, khi tăng nồng độ fenitrothion, dòng đỉnh đáp ứng của cảm biến ứng với cơ chất ATCI giảm xuống cho thấy mức độ ức chế của Feni lên enzyme AChE tăng lên. Theo các nghiên cứu trước đây [20, 21], các cảm biến điện hóa sử dụng enzyme AChE thường có tính chọn lọc cao với các chất có gốc phosphat ( $-P=O$ ) như fenitrothion, malathion, chlorpyrifos và parathion methyl. Trong khi đó, với một số chất bảo vệ thực vật không có gốc phosphat như atrazine, endosulfan, simazine và sevin, các cảm biến điện hóa này có tính chọn lọc không cao. Như được quan sát trên hình 6B, dòng đỉnh giảm khi nồng độ fenitrothion tăng, theo phương trình:  $I (\mu A) = 8,6 - 1,6 \log C_{Feni}$  ( $R^2 = 0,93$ ). Giới hạn phát hiện (LOD) của cảm biến  $= 1,78 \times 10^{-2}$  ppb. LOD của cảm biến xác định fenitrothion chế tạo nhỏ hơn nhiều so với giới hạn cho phép của Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên hợp quốc (FAO) đối với fenitrothion có trong dầu oliu (1-2 ppm) [7], của Trung Quốc (0,5 ppm), Mỹ (3,0 ppm) và Ủy ban châu Âu (0,01 ppm) đối với fenitrothion có trong quả và rau [2]. Độ ổn định của cảm biến duy trì khoảng 93% sau thời gian sử dụng 15 ngày. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, cảm biến chế tạo được có giới hạn phát hiện LOD thấp, độ ổn định tốt và hứa hẹn có thể ứng dụng để xác định Feni trong các mẫu thực tế.

#### 4. Kết luận

Bằng phương pháp CVD nhiệt với nguồn carbon là hỗn hợp của khí metan (CH<sub>4</sub>) và chất hoạt động bề mặt sodium deoxycholate (SDC) có trong dung dịch chứa hạt AuNPs, đã tổng hợp thành công vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp. Kết quả đo đặc trưng điện hóa cho thấy, đỉnh dòng đáp ứng và diện tích bề mặt của điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp cao hơn khoảng 1,8 lần so với điện cực phủ bởi vật liệu tổ hợp Gr/CNTs/AuNPs dạng không xốp. Cảm biến sử dụng màng Gr/CNTs/AuNPs dạng xốp xác định nồng độ dư lượng thuốc bảo vệ thực vật fenitrothion có giới hạn phát hiện  $1,78 \times 10^{-2}$  ppb trong dải đo từ  $10^{-2}$  đến 10 ppb. Giới hạn của cảm biến chế tạo nhỏ hơn nhiều so với giới hạn cho phép đối với fenitrothion có trong quả, rau, dầu thực vật của FAO (1-2 ppm), Ủy ban châu Âu (0,01 ppm), Mỹ (3,0 ppm) và Trung Quốc (0,5 ppm).

#### 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 103.99-2021.18. Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] G. Bolat, Y.T. Yaman, S. Abaci, et al. (2023), "Poly-arginine/graphene oxide functionalized disposable sensor for monitoring fenitrothion pesticide residues in water and cucumber samples", *Mater. Today Chem.*, **30**, DOI: 10.1016/j.mtchem.2023.101517.

[2] S. Đurđić, F. Vlahović, M. Ognjanović, et al. (2024), "Nano-size cobalt-doped cerium oxide particles embedded into graphitic carbon nitride for enhanced electrochemical sensing of insecticide fenitrothion in environmental samples: An experimental study with the theoretical elucidation of redox events", *Sci. Total Environ.*, **909**, DOI: 10.1016/j.sitotenv.2023.168483.

[3] K. Seebunrueng, Y. Santaladchaiyakit, S. Srijaranai (2014), "Vortex-assisted low density solvent based demulsified dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water samples", *Chemosphere*, **103**, pp.51-58, DOI: 10/1016/j.chemosphere.2013.11.024.

[4] F. Malhat, J. Boulangé, E. Abdelraheem, et al. (2017), "Validation of QuEChERS based method for determination of fenitrothion residues in tomatoes by gas chromatography-flame photometric detector: decline pattern and risk assessment", *Food Chem.*, **229**, pp.814-819, DOI: 10.1016/j.foodchem.2017.03.017.

[5] A. Salvador, R. Carrière, S. Ayciriex, et al. (2020), "Scout-multiple reaction monitoring: A liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for multi-residue pesticide analysis without time scheduling", *J. Chromatogr. A*, **1621**, DOI: 10.1016/j.chroma.2020.461046.

[6] E. Delnavaz, M. Amjadi, M.A. Farajzadeh (2023), "Metal-organic framework with dual-loading of nickel/nitrogen-doped carbon dots and magnetic nanoparticles for fluorescence detection of fenitrothion in food samples", *J. Food Compo. Anal.*, **115**, DOI: 10.1016/j.jfca.2022.104873.

[7] Y. Aghoutane, N.E. Bari, Z. Laghri, et al. (2021), "Electrochemical detection of fenitrothion insecticide in olive oils by a sensitive non-enzymatic biomimetic sensor enhanced with metal nanoparticles", *Chem. Proc.*, **5(1)**, DOI: 10.3390/CSAC2021-10773.

[8] A. Kumaravel, M. Muruganathan (2021), "Electrochemical detection of fenitrothion using nanosilver/dodecane modified glassy carbon electrode", *Sens. Actuators B Chem.*, **331**, DOI: 10.1016/j.snb.2021.129467.

[9] K. Jangid, R.P. Sahu, R. Pandey, et al. (2021), "Multiwalled carbon nanotubes coated with nitrogen-sulfur co-doped activated carbon for detecting fenitrothion", *ACS Appl. Nano Mater.*, **4(5)**, pp.4781-4789, DOI: 10.1021/acsnm.1c00376.

[10] A. Özcan, D. Topçuoğulları, A.A. Özcan (2019), "Fenitrothion sensing with reduced graphene oxide decorated fumed silica nanocomposite modified glassy carbon electrode", *Sens. Actuators B Chem.*, **284**, pp.179-185, DOI: 10.1016/j.snb.2018.12.122.

[11] J.C. Kilele, R. Chokkareddy, G.G. Redhi (2021), "Ultra-sensitive electrochemical sensor for fenitrothion pesticide residues in fruit samples using IL@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>NPs@MWCNTs nanocomposite", *Microchem. J.*, **164**, DOI: 10.1016/j.microc.2021.106012.

[12] Z. Huang, H. Song, L. Feng, et al. (2023), "A novel ultrasensitive electrochemical sensor based on a hybrid of rGO/MWCNT/AuNP for the determination of lead(II) in tea drinks", *Microchem. J.*, **186**, DOI: 10.1016/j.microc.2022.108346.

[13] A.M. Musa, J. Kiely, R. Luxton, et al. (2023), "An electrochemical screen-printed sensor based on gold-nanoparticle-decorated reduced graphene oxide-carbon nanotubes composites for the determination of 17-β Estradiol", *Biosensors*, **13(4)**, DOI: 10.3390/bios13040491.

[14] C.T. Thanh, P.N.D. Duoc, P.V. Trinh, et al. (2023a), "3D porous graphene/double-walled carbon nanotubes/gold nanoparticles hybrid film for modifying electrochemical electrode", *Mater. Lett.*, **330**, DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133308.

[15] C.T. Thanh, P.N.D. Duoc, N.T. Huyen, et al. (2023b), "Fabrication and electrical, electrochemical characteristics of copper chloride-doped graphene films", *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, **65(3)**, pp.7-11, DOI: 10.31276/VJST.65(3).07-11.

[16] V.T. Pham, T.T. Cao, V.C. Le, et al. (2017), "Effect of organic solvents on the properties of DWCNTs/PEDOT:PSS transparent conductive films", *Mater. Res. Express*, **4**, DOI: 10.1088/2053-1591/aa90ac.

[17] X. Li, W. Cai, J. An, et al. (2009), "Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils", *Science*, **324(5932)**, pp.1312-1314, DOI: 10.1126/science.1171245.

[18] H. Xu, Z. Tan, H. Abe, et al. (2011), "Microcapsule assembly of single-walled carbon nanotubes from spray-dried hollow microspheres", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119(3)**, pp.180-184, DOI: 10.2109/jcersj.2.119.180.

[19] P.N.D. Duoc, N.H. Binh, T.V. Hau, et al. (2020), "A novel electrochemical sensor based on double-walled carbon nanotubes and graphene hybrid thin film for arsenic (V) detection", *J. Hazard. Mater.*, **400**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123185.

[20] M. Guler, V. Turkoglu, A. Kivrak (2016), "Electrochemical detection of malathion pesticide using acetylcholinesterase biosensor based on glassy carbon electrode modified with conducting polymer film", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **23**, pp.12343-12351, DOI: 10.1007/s11356-016-6385-y.

[21] A.P. Singh, S. Balayan, V. Hooda, et al. (2020), "Nano-interface driven electrochemical sensor for pesticides detection based on the acetylcholinesterase enzyme inhibition", *Int. J. Biol. Macromol.*, **164**, pp.3943-3952, DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.215.