

# SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC THAN THỦY TINH BIẾN TÍNH VỚI ZIF-67/rGO ĐỂ XÁC ĐỊNH RHODAMINE-B BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE XUNG VI PHÂN

Huỳnh Trường Ngô<sup>1,2\*</sup>, Lê Thị Hòa<sup>1</sup>, Hồ Văn Minh Hải<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

<sup>2</sup> Chi cục An toàn vệ sinh thực phẩm Thừa Thiên Huế, 46 Xuân Thủy, Huế, Việt Nam

\* Tác giả liên hệ Huỳnh Trường Ngô <huynhtruongngo@gmail.com>

(Ngày nhận bài: 19-05-2020; Ngày chấp nhận đăng: 12-11-2020)

**Tóm tắt.** Bài báo này trình bày quá trình tổng hợp vật liệu khung zeolite imidazolate kim loại ZIF-67/graphen oxit dạng khử (ZIF-67/rGO). Vật liệu này là các hạt nano ZIF-67 phân tán đều trên tấm rGO và có diện tích bề mặt riêng lớn ( $498 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Lợi dụng độ dẫn điện lớn của rGO và diện tích bề mặt riêng lớn của ZIF-67, điện cực than thủy tinh biến tính ZIF-67/rGO/GCE có tính chất điện hóa phù hợp với quá trình oxi hóa rhodamine-B (RhB). Phương pháp von-ampe xung vi phân sử dụng điện cực này để xác định RhB có khoảng tuyến tính rộng ( $0,96\text{--}44,07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) và giới hạn phát hiện thấp ( $1,79 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ). Có thể sử dụng phương pháp này để xác định RhB trong các loại thực phẩm khác nhau với kết quả tương đương với phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.

**Từ khóa:** rhodamine-B, ZIF-67, graphen oxit dạng khử, von-ampe xung vi phân

## Pulse differential voltammetric determination of rhodamine-B with ZIF-67/rGO-modified glassy-carbon electrode

Huynh Truong Ngo<sup>1,2\*</sup>, Le Thi Hoa<sup>1</sup>, Ho Van Minh Hai<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Science, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

<sup>2</sup> Thua Thien Hue Food Safety and Hygiene Department, 46 Xuan Thuy St., Hue, Vietnam

\* Correspondence to Huynh Truong Ngo <huynhtruongngo@gmail.com>

(Received: 19 May 2020; Accepted: 12 November 2020)

**Abstract.** This paper presents the synthesis of zeolite imidazolate framework-67/reduced graphene oxide (ZIF-67/rGO) and the pulse differential voltammetric determination of rhodamine-B (RhB). ZIF-67/rGO composite consists of ZIF-67 nano-particles highly dispersed on rGO and has a large specific surface area ( $498 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). The ZIF-67/rGO-modified glassy-carbon electrode exhibits good electrochemical behavior toward rhodamine B (RhB) oxidation. This modified electrode provides a broad linear range ( $0.96\text{--}44.07 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) and a low detection limit ( $1.79 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) for RhB. It is possible to utilize this method to quantify RhB in different food samples with comparable results with high-performance liquid chromatography.

**Keywords:** rhodamine-B, ZIF-67, reduced graphene oxide, differential pulse voltammetric

## 1 Mở đầu

Rhodamine-B (RhB – 9-(2-Carboxyphenyl)-6-(diethylamino)-N,N-diethyl-3H-xanten-3-imini clorua) là loại thuốc nhuộm xanthe, tan tốt trong nước và là thuốc nhuộm tổng hợp phổ biến nhất dùng để nhuộm vải, tạo màu trong công nghiệp thực phẩm, nhựa, da và giấy [1]. Rhodamine-B được cho là chất gây ung thư và gây nhiễm độc thần kinh và nhiễm độc mãn tính đối với con người và động vật. Rhodamine-B được sử dụng bất hợp pháp để tạo màu đỏ trong ớt bột, các loại nước sốt với mục đích tiết kiệm chi phí. Do RhB có nguy cơ ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe, đã có nhiều nghiên cứu chuyên sâu nhằm xây dựng phương pháp đơn giản để xác định RhB trong các đối tượng mẫu thực phẩm khác nhau. Một số phương pháp nghiên cứu xác định RhB đã được công bố như: sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) kết hợp với chiết pha rắn từ tính sử dụng các hạt nano từ tính core-shell được phủ lớp dung dịch ion hóa [2], phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao [3, 4], kỹ thuật chiết điểm mù micelle-mediated [5] và UV-Vis kết hợp chiết pha rắn [6]. Tuy nhiên, quy trình phân tích của các phương pháp trên phức tạp và chi phí cao, khiến cho việc ứng dụng để phân tích khó khăn.

Phương pháp von-ampe được biết đến như là các phương pháp tiềm năng để phát hiện lượng vết các hợp chất vô cơ và hữu cơ do chúng đáp ứng được tiêu chí đơn giản, rẻ tiền, độ nhạy cao và có thể phân tích *in-situ*. Phương pháp von-ampe đã được sử dụng để phát hiện RhB mà cụ thể xác định RhB trong thực phẩm [7, 8, 9]. Phát triển điện cực mới bằng cách biến tính chúng với các vật liệu lai hữu cơ – vô cơ cho phép chế tạo các thiết bị tiềm năng trong phân tích lượng vết đối với không chỉ RhB mà còn các hợp chất vô cơ và hữu cơ khác. Nhiều điện cực biến tính như điện cực biến tính với graphen [7], điện cực biến tính với betacyclodextrin functionalized nanogold/hollow carbon nanosphere nanohybrid (beta-CD-AuNPs/HCNS) [8], điện cực biến tính với silica-

pillared zirconium phosphate/nafion (SPZP/NAF) [9] và điện cực biến tính với core-shell-structured Cu@ carbon sphere (Cu@CS) nanohybrid [10] đã được phát triển để xác định RhB trong các đối tượng mẫu khác nhau bằng phương pháp von-ampe. Vật liệu khung zeolite imidazolate kim loại ZIF-67 (ZIF-67), có cấu trúc phối trí tứ diện với cation Co hóa trị 2 liên kết với cầu nối imidazole, là loại vật liệu ZIF điển hình với độ bền nhiệt và độ ổn định hóa học cao, linh hoạt về mặt cấu trúc. ZIF-67 đã được ứng dụng trong lưu trữ khí và hấp phụ, xúc tác [11, 12], nhưng hiếm khi được sử dụng trong điện hóa do độ dẫn điện kém. Graphen oxit dạng khử (rGO), một dạng oxi hóa của graphen, đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong công nghiệp điện tử nano và điện hóa học do các tính chất nổi trội như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt riêng lớn và ổn định hóa học [13]. Việc kết hợp các tính chất nổi trội của ZIF-67 và rGO có thể cho phép phát triển một điện cực biến tính đa năng. Theo hiểu biết của chúng tôi, có ít nghiên cứu xác định RhB bằng cách sử dụng điện cực biến tính ZIF-67/rGO/GCE.

Bài báo này trình bày quá trình tổng hợp ZIF-67/rGO bằng phương pháp vi sóng. ZIF-67/rGO được sử dụng để biến tính điện cực than thủy tinh (GCE) và khảo sát tính chất điện hóa của điện cực ZIF-67/rGO/GCE bằng phương pháp von-ampe vòng và von-ampe xung vi phân. Cuối cùng, sử dụng điện cực biến tính xác định RhB trong mẫu thực phẩm bằng phương pháp von-ampe xung vi phân và so sánh kết quả thu được với phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao.

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu bao gồm coban (II) nitrat hexahydrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Daejung, Hàn Quốc) và 2-metyl imidazol ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , Sigma-Aldrich, U.S.A., 99%) để tổng hợp ZIF-67; bột graphit, kali pecmanganat ( $\text{KMnO}_4$ ), natri

axetat ( $\text{NaCH}_3\text{COO}$ ), natri xitrat ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), axit axetic ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 96%), axit xitric ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), axit boric ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), dung dịch amoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25%), và axit ascorbic ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_6$ , 99,7%) được mua từ Công ty Merck (Germany); natri nitrat ( $\text{NaNO}_3$ ), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99%), hydroperoxit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%), và N,N-dimetylformamit (DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , 99,8%) của hãng PanReac và kali hydroxit (KOH) từ Công ty Daejung (Hàn Quốc). Dung dịch đệm Britton-Robinson (BR-BS) pH 3 được pha từ các dung dịch  $\text{H}_3\text{BO}_3$  0,5 M,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5 M và  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,5 M. Dùng dung dịch KOH 1 M hoặc  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 M để điều chỉnh dung dịch đệm đến pH mong muốn.

## 2.2 Thiết bị

Nghiên cứu hình thái học của ZIF-67, GO và ZIF-67/rGO bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) với thiết bị SEM JMS-5300LV (Nhật Bản) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với thiết bị JEOL-2100F microscope. Phổ Raman thu được bằng thiết bị XPLORA, HORIBA với bước sóng kích thích 532 nm. Phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR) được ghi trên thiết bị Shimadzu IR Prestige-21 (Nhật Bản). Ghi nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị D8 Advance – Bruker (Đức) với bức xạ  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,514$  nm). Sử dụng thiết bị Shimadzu Kratos AXISULTRA DLD spectrometer (Nhật Bản) để ghi phổ quang điện tử tia X. Sử dụng máy cực phổ CPA-HH5 (Việt Nam) để tiến hành thí nghiệm điện hóa ở nhiệt độ phòng. Hệ đo là hệ 3 điện cực với điện cực làm việc là GCE (đường kính  $2,8 \pm 0,1$  mm) hoặc GCE biến tính bằng ZIF-67/rGO, điện cực so sánh  $\text{Ag}/\text{AgCl}/3$  M KCl và điện cực phụ trợ bằng dây bạch kim.

Hệ thống sắc ký lỏng hiệu năng cao Shimadzu 2030 được sử dụng để phân tích Rhodamine B. Điều kiện chạy sắc ký như sau: detector UV ( $\lambda = 275$  nm), tốc độ dòng  $2,0$  mL $\cdot$ min $^{-1}$  với thể tích bơm mẫu  $10$   $\mu$ L, nhiệt độ cột  $45 \pm 1$  °C. Kết quả phân tích định lượng thu được bằng cách đo diện tích đỉnh trên sắc đồ với phương pháp ngoại chuẩn.

## 2.3 Tổng hợp ZIF-67/rGO

### Tổng hợp rGO (graphen oxit dạng khử)

Graphen oxit được tổng hợp từ bột graphit bằng phương pháp Hummer [14]. Cụ thể như sau: thêm 3 g graphit vào hỗn hợp 120 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc và 14 mL dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  đậm đặc. Tiếp theo, thêm từ từ 6 g  $\text{KMnO}_4$  vào huyền phù thu được, khuấy đều trong 72 giờ. Thêm 6 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  lạnh (30%) vào dung dịch huyền phù ở trên và khuấy trong 10 phút. Ly tâm để tách chất rắn thu được và rửa bằng dung dịch HCl 1 M. Rửa chất rắn thu được sau ly tâm bằng nước cất để loại bỏ HCl. Sấy khô ở 65 °C trong 12 giờ và thu được graphen oxit (GO) màu vàng nâu, sau đó đem nghiền mịn. Bóc tách GO (0,1 g) bằng siêu âm trong 100 mL nước cất trong 1 giờ và thu được dung dịch huyền phù GO. Thêm từ từ axit ascorbic (0,15 g) vào huyền phù GO, khuấy trộn hỗn hợp trong 8 giờ ở 50 °C để khử GO. Tách graphen oxit dạng khử bằng ly tâm và tiến hành rửa nhiều lần bằng etanol và sấy khô ở 80 °C trong 5 giờ.

### Tổng hợp vật liệu ZIF-67 và ZIF-67/rGO

Chuẩn bị hỗn hợp dung môi etanol/nước cất/DMF (theo tỷ lệ w/w 1:1:1) (sau đây gọi là dung môi A). Để tổng hợp ZIF-67/rGO, chuẩn bị huyền phù rGO (0,025 g rGO trong 50 mL dung môi A) rồi rung siêu âm trong 1 giờ. Sau đó thêm 10 mL dung dịch muối coban 0,1 M vào dung môi A rồi thêm vào dung dịch huyền phù đã chuẩn bị ở trên và khuấy trộn trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, thêm 10 mL dung dịch 2 metyl imidazol  $0,2$  g $\cdot$ L $^{-1}$  vào dung môi A và xử lý vi sóng trong 15 phút. Sản phẩm cuối cùng (vật liệu ZIF-67/rGO) thu được bằng ly tâm, rửa nhiều lần bằng etanol và nước cất và sấy khô ở 80 °C trong 5 giờ.

Vật liệu ZIF-67 cũng được tổng hợp theo tài liệu tham khảo [15] để đối chiếu. Tóm tắt quá trình thực hiện như sau: thêm 2-metyl imidazol (6 mmol) và  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (4 mmol) vào 200 mL hỗn hợp etanol/nước cất/DMF (theo tỷ lệ 1:1:1). Tiếp

theo, hỗn hợp được xử lý trong lò vi sóng (250 W) trong 40 phút. Sau đó, ly tâm để tách chất rắn màu tía (ZIF-67), rửa vật liệu ba lần bằng DMF và sấy khô ở 100 °C trong 24 giờ.

## 2.4 Chuẩn bị điện cực biến tính

Trước khi biến tính, tẩy sạch bề mặt điện cực GCE bằng etanol và đánh bóng bằng bột nhôm (0,05  $\mu\text{m}$ ). Chuẩn bị huyền phù ZIF-67/rGO 1  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  trong nước bằng cách phân tán 10 mg ZIF-67/rGO trong 10 mL nước cất rồi tiến hành rung siêu âm trong 4 giờ. Biến tính điện cực bằng cách nhỏ 5  $\mu\text{L}$  huyền phù ZIF-67/rGO lên bề mặt điện cực GCE, sau đó sấy khô ở nhiệt độ phòng. Chuẩn bị điện cực biến tính rGO hoặc ZIF-67 theo cách tương tự như trên bằng cách thay huyền phù ZIF-67/rGO bằng huyền phù rGO hoặc ZIF-67.

## 2.5 Chuẩn bị mẫu thực phẩm

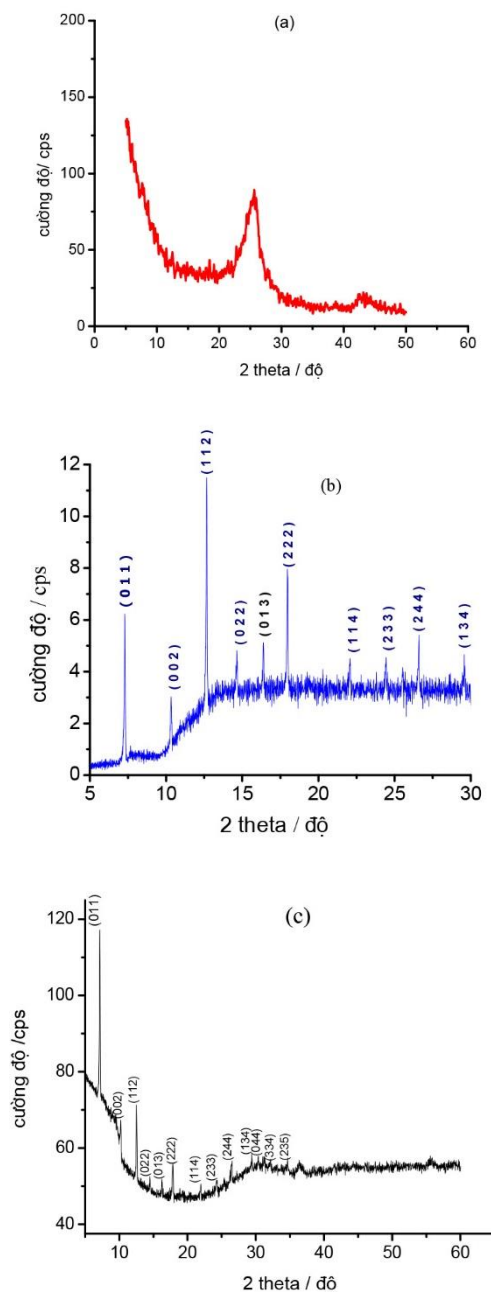
Mẫu tương cà và tương ớt đóng chai có đầy đủ nhãn mác theo quy định được mua trên thị trường. Cho 15 gam mẫu vào 30 mL nước cất và tiến hành khuấy và rung siêu âm trong 4 giờ; lọc mẫu. Xác định nồng độ RhB trong dịch lọc theo phương pháp đề xuất dưới các điều kiện thích hợp.

## 3 Kết quả và thảo luận

### 3.1 Đặc trưng vật liệu ZIF-67/rGO

Giản đồ XRD của graphen oxit dạng khử (rGO), ZIF-67 và ZIF-67/rGO được trình bày trên Hình 1. Hình 1a cho thấy đỉnh nhiễu xạ yếu và giãn rộng tại  $2\theta$  26°, phù hợp với mối liên hệ giữa cấu trúc dao động ngắn cùng với sự xếp chồng lên nhau mất trật tự của rGO [16], chứng tỏ GO đã bị khử thành rGO. Giản đồ XRD ở Hình 1b cho thấy đỉnh đặc trưng của ZIF-67 tương ứng với mặt mạng tinh thể (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (244), (134) phù hợp với cơ sở dữ liệu CCDC671073 (17). Có thể nhìn thấy các đỉnh đặc trưng của ZIF-67 trong giản đồ XRD (Hình 1c) nhưng ở cường độ

thấp hơn, chứng tỏ vật liệu ZIF-67/rGO đã được tổng hợp thành công. Không thể thấy các đỉnh đặc trưng của rGO ở góc 26° do sự nhiễu xạ chồng lấp của ZIF-67.



**Hình 1.** Giản đồ XRD của a) rGO; b) ZIF-67 và c) ZIF-67/rGO

Cấu trúc của vật liệu ZIF-67, rGO và ZIF-67/rGO tiếp tục được phân tích bằng phổ FT-IR

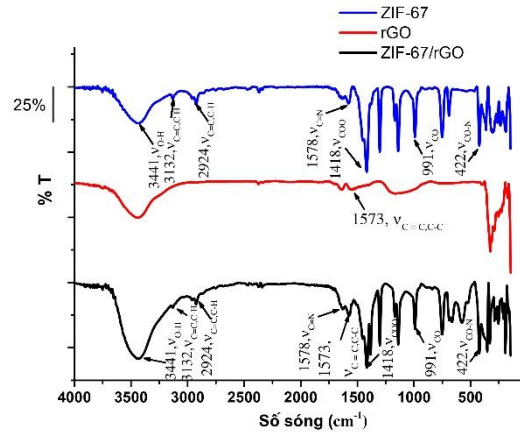
(Hình 2). Vị trí của các dao động đặc trưng của ZIF-67 trong nghiên cứu này tương đồng với kết quả đã được công bố [18]. Cụ thể, trên phổ FT-IR của ZIF-67 xuất hiện các đỉnh trong khoảng 600–1500  $\text{cm}^{-1}$ , ứng với dao động của các nhóm chức của 2-methyl imidazol. Đỉnh tại 1578  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động co giãn của liên kết C=N và đỉnh tại 2924  $\text{cm}^{-1}$  ứng với dao động co giãn đối xứng của  $\text{CH}_3$  [19]. Dao động tại 1573  $\text{cm}^{-1}$  của rGO là dao động khung của các tấm graphene. Dao động co giãn của liên kết C–O của nhóm epoxy và alkoxy cũng xuất hiện tại 1220 và 1067  $\text{cm}^{-1}$ , do sự khử không hoàn toàn của GO. Phổ FT-IR của ZIF-67/rGO cho thấy có sự tồn tại các đỉnh của cả ZIF-67 và rGO, chứng tỏ có cấu trúc của cả ZIF-67 và rGO trong vật liệu.

### 3.2 Xác định RhB bằng phương pháp von-ampe với điện cực biến tính ZIF-67/rGO

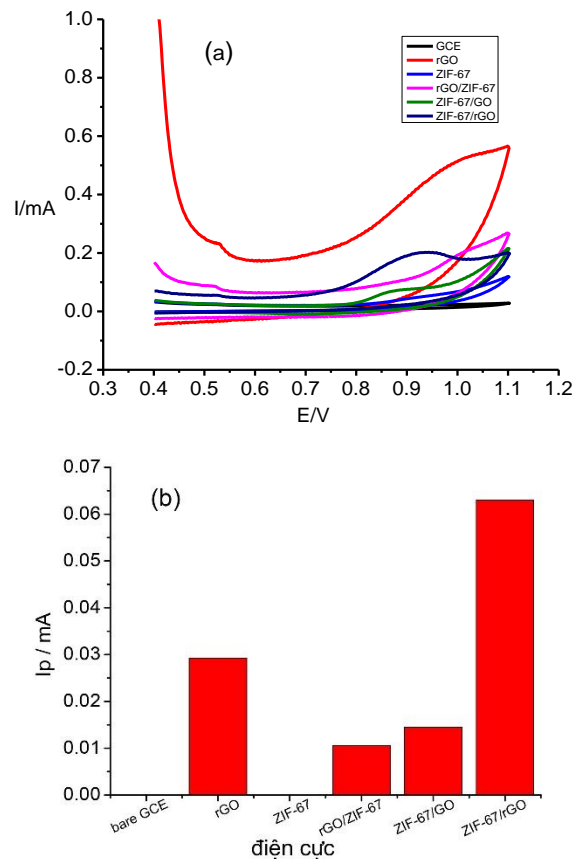
#### Tính chất von-ampe vòng của RhB với điện cực ZIF-67/rGO/GCE

##### Tính chất von-ampe vòng

Trên các đường von-ampe vòng khi sử dụng điện cực GCE và ZIF-67/GCE không xuất hiện dòng đỉnh của RhB. Với điện cực rGO/GCE, khi quét thế về phía dương, sự xuất hiện dòng đỉnh anot tại 0,92 V chứng tỏ xảy ra quá trình oxi hóa RhB trên bề mặt điện cực. Không xuất hiện quá trình khử khi quét thế theo chiều ngược lại, chứng tỏ đây là quá trình bất thuận nghịch (Hình 3a). Đồng thời, Hình 3b cũng cho thấy điện cực ZIF-67/rGO-GCE cho cường độ dòng đỉnh của RhB cao hơn 2,2 lần so với điện cực rGO/GCE. Đây có thể là kết quả của hiệu ứng cộng hưởng của độ dẫn điện cao của rGO [20] và các tính chất vật lý ưu việt của ZIF-67 như diện tích bề mặt riêng lớn, có nhiều tâm hấp phụ và thể tích lỗ xốp lớn.



Hình 2. Phổ FT-IR của ZIF-67, rGO và ZIF-67/rGO

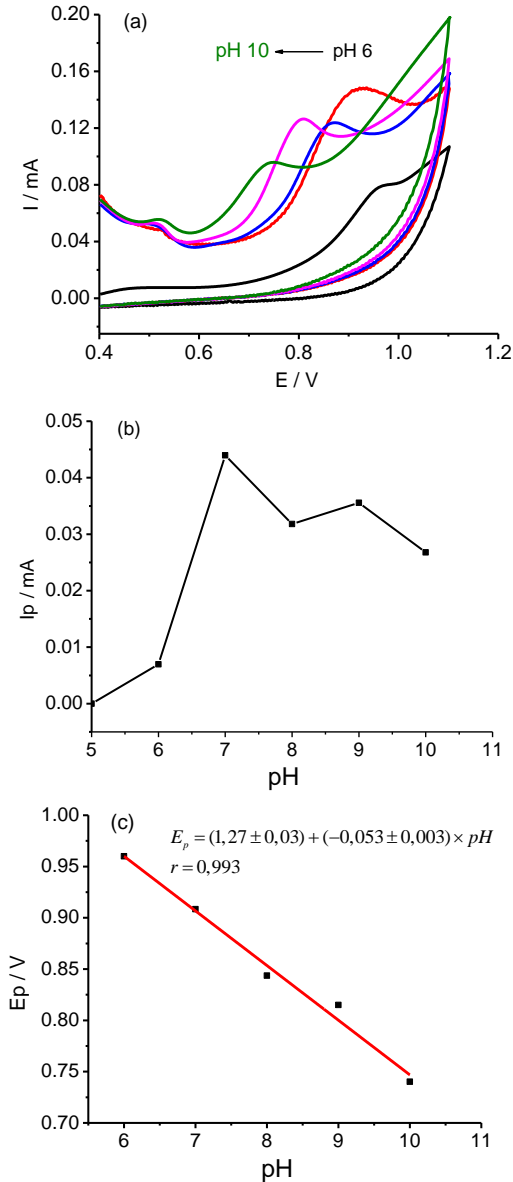


Hình 3. a) Các đường von-ampe vòng của dung dịch RhB 24  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (đệm BR-BS 0,1 M ở pH 6); b) cường độ dòng đỉnh anot của các điện cực khác nhau

##### Ảnh hưởng của pH

Ở  $\text{pH} \leq 5$ , không có tín hiệu cường độ dòng đỉnh oxi hóa (Hình 4a). Tuy nhiên, các tín hiệu dòng đỉnh xuất hiện rõ ràng hơn ở pH 6 và đạt cực đại ở pH 7 (Hình 4b và 4c). Do đó, giá trị pH 7 được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo. Đồng thời, khi

tăng pH trong khoảng từ 6 đến 10, thế đỉnh chuyển dịch về phía giá trị nhỏ hơn từ 0,96 về 0,74 V, chứng tỏ các proton tham gia vào quá trình oxi hóa RhB trên bề mặt điện cực làm việc. Hình 4c cho thấy mối quan hệ tương quan tuyến tính giữa pH và thế đỉnh oxi hóa.



**Hình 4.** (a) Đường von-ampe vòng trong dung dịch RhB 24 mg/L của điện cực ZIF-67/rGO-GCE; ở giá trị pH 6–10; b) Sự phụ thuộc của giá trị pH vào cường độ dòng đỉnh ( $I_p$ ); c) đồ thị tuyến tính của thế đỉnh anot ( $E_p$ ) với pH

Từ phương trình hồi quy tuyến tính giữa  $E_p$  với pH ở Hình 4c, xác định được hệ số góc là 0,053, gần với giá trị lý thuyết tính theo phương trình Nernst (0,0592), chứng tỏ sự oxi hóa RhB trên điện cực có số electron và số proton trao đổi bằng nhau.

*Ảnh hưởng của tốc độ quét thế*

Ảnh hưởng của tốc độ quét thế đến cường độ dòng đỉnh cũng cho biết thông tin về cơ chế oxi hóa. Khi tăng tốc độ quét, cường độ dòng đỉnh anốt tăng nhanh kèm theo sự gia tăng thế đỉnh; điều này phù hợp với lý thuyết (Hình 5a).

Để khẳng định phản ứng oxi hóa trên bề mặt điện cực là quá trình khuếch tán hay hấp phụ, tiến hành vẽ đồ thị về sự phụ thuộc giữa  $I_p$  và  $v^{1/2}$ . Phương trình hồi quy tuyến tính giữa  $I_p$  và  $v^{1/2}$  có dạng như ở Hình 5b.

Đồ thị  $I_p$  theo  $v^{1/2}$  có tương quan tuyến tính tốt ( $r = 0,993$ ). Ở khoảng tin cậy 95%, hệ số chặn dao động từ 0,022 đến 0,032, chứng tỏ sự oxi hóa RhB ở bề mặt điện cực là quá trình hấp phụ [16, 21].

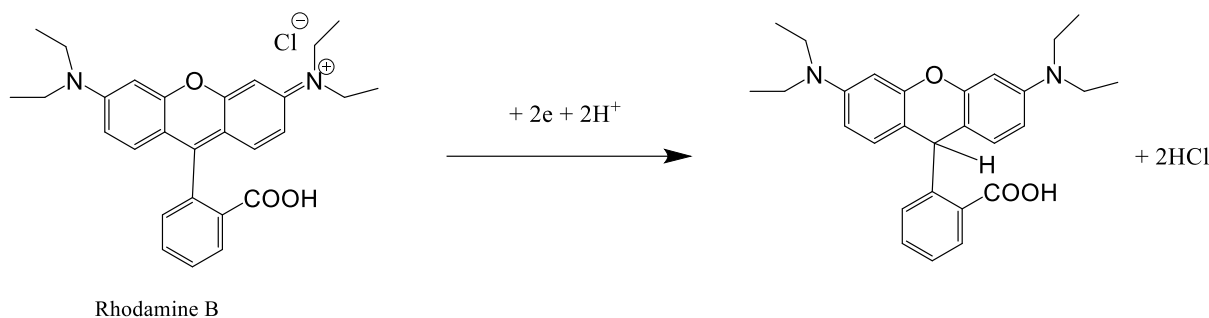
Cơ chế của quá trình oxi hóa cũng được tìm hiểu thông qua sự phụ thuộc giữa thế đỉnh anốt ( $E_p$ ) và tốc độ quét thế. Có thể tính số electron trao đổi của quá trình oxi hóa qua mối tương quan giữa thế đỉnh ( $E_p$ ) và logarit của tốc độ quét bằng phương trình Laviron [22]:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{RTK_s}{(1-\alpha)nF} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \times \ln v$$

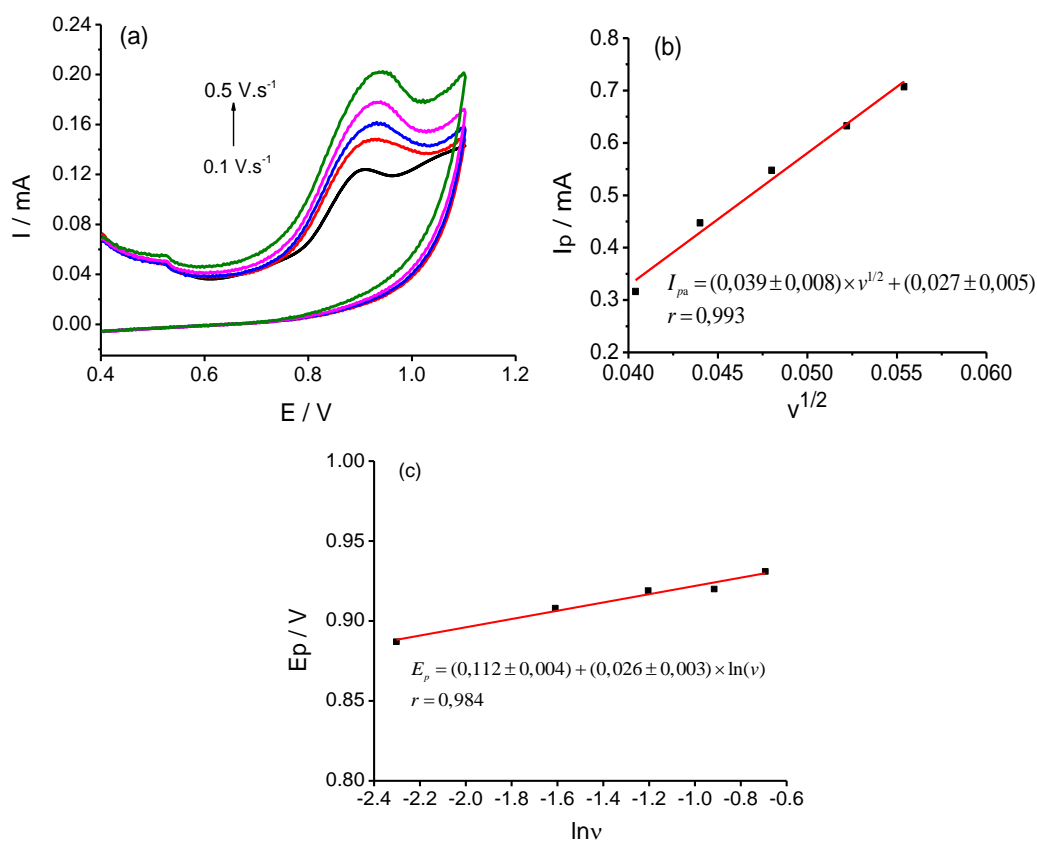
trong đó  $E^0$  là thế oxi hóa khử tiêu chuẩn;  $K_s$  là hằng số tốc độ chuyển electron;  $\alpha$  là hệ số chuyển electron;  $v$  là tốc độ quét thế ( $V \cdot s^{-1}$ );  $T = 298 K$ ;  $R = 8,14 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $F = 96480 C \cdot mol^{-1}$ .

Giá trị  $n \times (1 - \alpha) = 0,99$  thu được từ hệ số góc của phương trình hồi quy tuyến tính giữa  $E_p$  theo  $\ln v$  (Hình 5c). Giá trị  $\alpha = 0,5$  thường được dùng cho hệ bất thuận nghịch. Do đó, số electron trao đổi trong quá trình oxi hóa điện hóa RhB là 1,98, chứng tỏ cơ chế oxi hóa RhB là cơ chế 2 electron và 2 proton. Sơ đồ sau minh họa cơ chế oxi hóa của RhB trên bề mặt điện cực (Sơ đồ 1).





Sơ đồ 1. Sơ đồ hóa cơ chế oxi hóa của RhB trên bề mặt điện cực



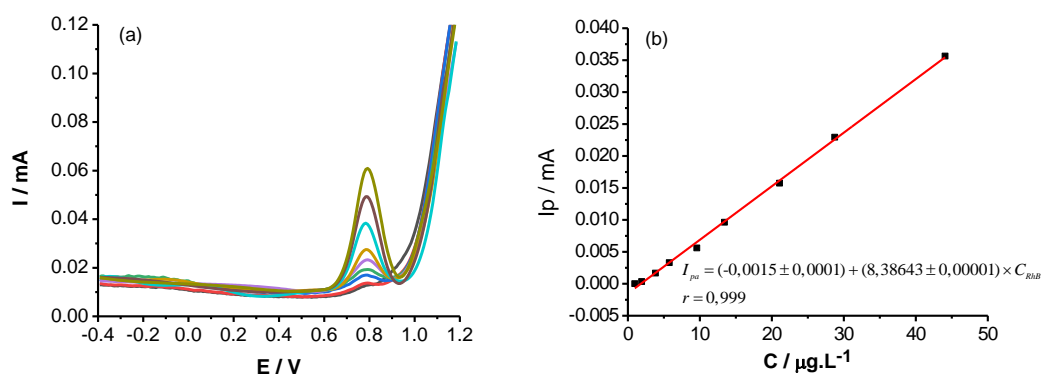
Hình 5. (a) Các đường von-ampe vòng trong dung dịch RhB 24 mg.L<sup>-1</sup> của điện cực ZIF-67/rGO-GCE (dung dịch đệm BR-BS 0,1 M; pH 7 ở các tốc độ quét thế khác nhau; b) đồ thị tuyến tính của  $I_p$  theo  $v^{1/2}$ ; c) đồ thị tuyến tính của  $E_p$  theo  $\ln v$

### Xác định định lượng RhB bằng phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV)

Trong khoảng nồng độ RhB 0,96–44,07  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , giữa  $I_p$  và nồng độ RhB có tương quan tuyến tính tốt với  $r > 0,99$  (Hình 6a và 6b).

Phương trình hồi quy tuyến tính biểu thị mối quan hệ giữa  $I_{pa}$  với nồng độ RhB được trình bày ở Hình 6b.

Giới hạn phát hiện (LOD) được tính theo công thức  $3S_y/b$ , trong đó  $S_y$  là độ lệch chuẩn tương đối và  $b$  là độ dốc của đồ thị tuyến tính. Kết quả cho thấy giới hạn phát hiện của phương pháp DPV khi sử dụng điện cực biến tính ZIF-67/rGO/GCE là 1,79  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**Hình 6.** a) Đường DPV của RhB khi sử dụng điện cực biến tính ZIF-67/rGO/GCE ở các nồng độ RhB tăng dần từ 0,96 đến 44,07 µg.L<sup>-1</sup> trong dung dịch đệm BR-BS 0,1 M, pH 7; b) đồ thị tuyến tính của I<sub>pa</sub> theo nồng độ RhB

### Phân tích mẫu thật

Để đánh giá khả năng áp dụng của phương pháp nghiên cứu trên mẫu thật, tiến hành thí nghiệm thêm chuẩn đối với 2 mẫu tương cà và tương ớt rồi so sánh kết quả với phương pháp HPLC. Kết quả ở Bảng 1 cho thấy rằng tất cả các mẫu không chứa RhB và độ thu hồi nằm trong giới

hạn cho phép 98–103% với RSD nhỏ hơn 2%. Kết quả cho thấy, phương pháp DPV cho kết quả không khác so với phương pháp HPLC về mặt thống kê (paired samples *t*-test,  $t(2) = 0,99$ ,  $p = 0,427 > \alpha = 0,05$ ), chứng tỏ rằng phương pháp von-ampe với điện cực biến tính ZIF-67/rGO-GCE là phù hợp để xác định RhB.

**Bảng 1.** Kết quả phân tích rhodamine B trong các mẫu thực phẩm bằng phương pháp DPV và phương pháp HPLC

Mẫu thử	RhB thêm vào (µg/mL)	DPV		HPLC	
		Nồng độ RhB ± SD (µg.mL <sup>-1</sup> )	ReV (%)	Nồng độ RhB ± SD (µg.mL <sup>-1</sup> )	ReV (%)
Tương cà #1	0	0	98	0	99
	100	98,0 ± 0,9		99,2 ± 0,5	
Tương cà 2 #2	0	0	96	0	101
	100	95,9 ± 0,8		101 ± 1	
Tương ớt	0	0	103	0	98
	100	103,0 ± 2,0		98,3 ± 0,2	

SD là độ lệch chuẩn tương đối và Rev là độ thu hồi.

## 4 Kết luận

Điện cực GCE biến tính đã được phát triển dựa trên sự kết hợp giữa vật liệu ZIF-67 và graphene oxit dạng khử. Có thể sử dụng điện cực biến tính

ZIF-67/rGO-GCE để xác định RhB bằng phương pháp DPV với độ chính xác tương tự như phương pháp HPLC. Có thể mở rộng ứng dụng điện cực này trong tương lai để xác định RhB trong các mẫu thực phẩm bằng phương pháp phân tích điện hóa.



## Tài liệu tham khảo

1. Alesso M, Bondioli G, Talío MC, Luconi MO, Fernández LP. Micelles mediated separation fluorimetric methodology for Rhodamine B determination in condiments, snacks and candies. *Food Chemistry*. 2012;134(1):513-5177.
2. Chen J, Zhu X. Magnetic solid phase extraction using ionic liquid-coated core-shell magnetic nanoparticles followed by high-performance liquid chromatography for determination of Rhodamine B in food samples. *Food Chemistry*. 2016;200:10-5.
3. Franke C, Westerholm H, Niessner R. Solid-phase extraction (SPE) of the fluorescence tracers Uranine and sulphorhodamine B. *Water Research*. 1997;31(10): 2633-2637.
4. Gagliardi L, De Orsi D, Cavazzutti G, Multari G, Tonelli D. HPLC determination of rhodamine B (C.I. 45170) products. *Chromatographia*. 1996;43(1-2):76-8.
5. Pourreza N, Rastegarzadeh S, Larki A. Micelle-mediated cloud point extraction and spectrophotometric determination of rhodamine B using Triton X-100. *Talanta*. 2008;77(2):733-736.
6. Soyvak M, Unsal YE, Yilmaz E, Tuzen M. Determination of rhodamine B in soft drink, waste water and lipstick samples after solid phase extraction. *Food and Chemical Toxicology*. 2011;49(8):1796-1799.
7. Sun D, Yang X. Rapid Determination of Toxic Rhodamine B in Food Samples Using Exfoliated Graphene-Modified Electrode. *Food Analytical Methods*. 2017;10(6):2046-2052.
8. Yi Y, Sun H, Zhu G, Zhang Z, Wu X. Sensitive electrochemical determination of rhodamine B based on cyclodextrin-functionalized nanogold/hollow carbon nanospheres. *Analytical Methods*. 2015;7(12):4965-4970.
9. Zhang J, Zhang L, Wang W, Chen Z. Sensitive electrochemical determination of rhodamine B based on a silica-pillared zirconium phosphate/naion composite modified glassy carbon electrode. *Journal of AOAC International*. 2016;99(3):760-765.
10. Sun J, Gan T, Li Y, Shi Z, Liu Y. Rapid and sensitive strategy for Rhodamine B detection using a novel electrochemical platform based on core-shell structured Cu@carbon sphere nanohybrid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2014;724:87-94.
11. Usov PM, McDonnell-Worth C, Zhou F, MacFarlane DR, D'Alessandro DM. The electrochemical transformation of the zeolitic imidazolate framework ZIF-67 in aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2015;153:433-438.
12. Yang L, Yu L, Sun M, Gao C. Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate. *Catalysis Communications*. 2014;54:86-90.
13. Bagoji AM, Nandibewoor ST. Electrocatalytic redox behavior of graphene films towards acebutolol hydrochloride determination in real samples. *New Journal of Chemistry*. 2016;40(4):3763-3772.
14. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*. 1958;80(6):1339-1339.
15. Qian J, Sun F, Qin L. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*. 2012;82:220-223.
16. 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. *Materials Science and Engineering: C*. 2016;61:638-50.
17. Du X, Wang C, Liu J, Zhao X, Zhong J, Li Y, et al. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017;506:437-441.
18. Guo X, Xing T, Lou Y, Chen J. Controlling ZIF-67 crystals formation through various cobalt sources in aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*. 2016;235:107-112.
19. Hu Y, Song X, Zheng Q, Wang J, Pei J. Zeolitic imidazolate framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials. *RSC Advances*. 2019;9(18):9962-9967.
20. Mohan VB, Brown R, Jayaraman K, Bhattacharyya D. Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity. *Materials Science and Engineering: B*. 2015;193:49-60.
21. Bard JA, Faulkner JL. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 2nd ed. New York (US): Wiley; 2001. 864 p.

22. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1979;101(1):19-28.