

PHÁT TRIỂN ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH NANOCOMPOSIT $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ CẤU TRÚC XỐP VÀ ỨNG DỤNG XÁC ĐỊNH CHLORAMPHENICOL BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Hồ Văn Minh Hải^{1,2*}, Đặng Xuân Tín¹, Lê Thị Hòa¹, Nguyễn Đức Vũ Quyên¹, Bùi Thị Hoàng Diễm¹,
Nguyễn Thị Thảo Uyên¹, Võ Thế Kỳ², Nguyễn Văn Cường², Nguyễn Ngọc Nghĩa³

¹ Khoa Hóa, Đại học Khoa học, Đại học Huế, Huế, Vietnam

² Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bào, Gò Vấp, Thành phố Hồ Chí Minh, Vietnam

³ Trường Trung Học Phổ Thông A Lưới, Huyện A Lưới, Thừa Thiên Huế, Vietnam

* Tác giả liên hệ Hồ Văn Minh Hải <hvmhai@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 15-12-2022; Hoàn thành phản biện: 03-05-2023; Ngày chấp nhận đăng: 18-05-2023)

Tóm tắt. Bài báo này trình bày cách tổng hợp vật liệu Fe_3O_4 cấu trúc xốp bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy vật liệu Fe_3O_4 hình thành từ các hạt nano sơ cấp dạng tấm, có cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng lớn. Hơn nữa, bề mặt vật liệu Fe_3O_4 được pha tạp một cách đồng đều với các hạt nano Au với kích thước trung bình khoảng 10 nm, tạo thành vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ cấu trúc xốp. Vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ được sử dụng để phủ lên bề mặt điện cực than thủy tinh ($\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ -GCE) để làm cảm biến điện hoá trong xác định chloramphenicol. Điện cực này có khả năng xác định chloramphenicol với khoảng tuyến tính 2–10 μM và giới hạn phát hiện 0,17 μM .

Từ khóa: $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$; Porous microstructures; Electrochemical method; Chloramphenicol

Development of nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ -modified electrode and application to chloramphenicol determination with electrochemical method

Ho Van Minh Hai^{1,2*}, Dang Xuan Tin¹, Le Thi Hoa¹, Nguyen Duc Vu Quyen¹, Bui Thi Hoang Diem¹,
Nguyen Thi Thao Uyen¹, Vo The Ky², Nguyen Van Cuong², Nguyen Ngoc Nghia³

¹ Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St, Hue city, Vietnam

² Industrial university of HCM city, 12 Nguyen Van Bao, Go Vap District, Ho Chi Minh City, Vietnam

³ A Luoi High School, A Luoi District, Thua Thien Hue province, Vietnam

* Correspondence to Ho Van Minh Hai <hvmhai@hueuni.edu.vn>

(Received: 15 December 2022; Revised: 03 May 2023; Accepted: 18 May 2023)

Abstract. In this work, the Fe_3O_4 porous microstructures were synthesized with the thermal hydrolysis method. It was found that Fe_3O_4 exhibits a large specific surface area, consisting of hierarchical self-assembly of sheet-like nanoparticle subunits. Furthermore, Au nanoparticles with an average size of 10 nm were decorated uniformly on the surface of Fe_3O_4 through a simple chemical reduction method. The obtained $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ porous nanocomposite was modified onto the glassy carbon electrode, and the

modified electrode was applied to determine chloramphenicol. The proposed electrode exhibits a linear range of 2–10 μM and a low limit of detection of 0.17 μM .

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$; Porous microstructures; Electrochemical method; Chloramphenicol

1 Mở đầu

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

xem là hướng đi tiềm năng để phân tích lượng vết không chỉ CAP mà còn các hợp chất khác. Nhiều loại điện cực biến tính được sử dụng để xác định hàm lượng CAP trong các đối tượng mẫu khác nhau bằng phương pháp von-ampe đã được công bố như điện cực biến tính bằng vật liệu nanocomposite AuNPs/N-Graphen [15] và nanocomposite AuNPs/Chitosan cấu trúc rỗng xốp [16].

Vật liệu từ tính Fe_3O_4 với cấu trúc xốp với độ bền cao và ít độc hại với môi trường, sức khỏe con người đã được quan tâm nghiên cứu, phát triển và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, cảm biến khí và dẫn truyền thuốc [17-18]. Đặc biệt, Fe_3O_4 có khả năng tương thích sinh học cao và dễ dàng chức năng hoá bề mặt bằng các nhóm chức hoạt động [19]. Đặc tính độc đáo này thuận lợi cho việc phát triển đa dạng các loại điện cực biến tính sử dụng trong điện hoá. AuNPs là một trong những vật liệu kim loại quý và thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong điện hoá học do tính chất khác thường của nó so với các kim loại khác như tính chất cộng hưởng plasmon, có các điện tử tự do với độ dẫn điện cao [20]. Vì vậy, phát triển điện cực biến tính trên cơ sở vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ sẽ tăng cường khả năng cảm biến điện hoá của điện cực đối với CAP.

Trong bài báo này, Fe_3O_4 cấu trúc xốp được tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt. Sau đó, bề mặt vật liệu Fe_3O_4 được pha tạp với các hạt nano Au tạo thành vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ cấu trúc xốp. Điện cực GCE được biến tính bằng phương pháp nhỏ giọt với huyền phù $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ và được sử dụng để xác định CAP bằng phương pháp von-ampe vòng và von-ampe xung vi phân.

2 Thực nghiệm

2.1 Thiết bị và hoá chất

Thiết bị

Hình thái của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích thành phần nguyên tố (EDX) với đế đựng mẫu đo Silic trên thiết bị SEM JMS-5300LV (Nhật Bản) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEOL-2100F. Phổ UV-Vis được ghi trên thiết bị V-630 Jasco. Phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR) được ghi trên thiết bị Shimadzu IR Prestige-21 (Nhật Bản). Nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên thiết bị D8 Advance – Bruker (Đức) với nhiễu xạ $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1514$ nm). Máy cực phổ CPA-HH5 (Việt Nam) được sử dụng để tiến hành thí nghiệm phân tích điện hoá ở nhiệt độ phòng. Hệ thí nghiệm đo gồm có ba điện cực: điện cực làm việc là điện cực GCE đường kính $2,8 \pm 0,1$ mm hoặc điện cực GCE biến tính, điện cực so sánh $\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$ và điện cực phụ trợ là dây bạch kim.

Hoá chất

Ferrous sulfate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), sodium borohydride (NaBH_4), urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$), gold(III) chloride trihydrate ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), glycerol ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) và chloramphenicol ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$) được mua từ công ty Merck (Germany). Sodium nitrate (NaNO_3), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99 %), potassium hydroxide (KOH) từ công ty Daejung (Hàn Quốc). Dung dịch đệm Britton-Robinson (B-RBS) pH 3 được pha từ các dung dịch H_3BO_3 0,5 M, H_3PO_4 0,5 M và CH_3COOH 0,5 M. Dùng dung dịch KOH 1 M hoặc H_3PO_4 1 M được sử dụng để điều chỉnh dung dịch đệm đến pH mong muốn.

2.2 Tổng hợp vật liệu

Tổng hợp vật liệu Fe_3O_4

Fe_3O_4 với cấu trúc xốp được tổng hợp dựa theo Zhang và cs. [21]. Tóm tắt như sau: 5 mL

glycerol và 35 mL nước cất một lần được đưa vào bình tam giác. Hỗn hợp được khuấy từ trong khoảng 15 phút để tạo thành hỗn hợp dung môi rượu – nước. Sau đó, hoà tan 0,12 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ trong hỗn hợp dung môi trên trong 2 giờ ở nhiệt độ thường. Dung dịch tạo thành được đưa vào bình Teflon, đặt trong autoclave và tiến hành thủy nhiệt ở 120 °C trong 24 giờ. Sau khi thủy nhiệt, lấy bình Teflon ra để nguội đến nhiệt độ phòng; lọc chất rắn màu nâu và rửa ba lần bằng nước cất và ba lần bằng ethanol. Cuối cùng, sấy vật liệu ở 60 °C trong 24 giờ và thu được vật liệu Fe_3O_4 với cấu trúc xốp.

Tổng hợp vật liệu $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$

Hạt nano AuNPs được phân tán trên bề mặt của Fe_3O_4 tạo thành vật liệu nanocomposite $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ với cấu trúc xốp. Quá trình tổng hợp được tóm tắt như sau: 0,1 g Fe_3O_4 được phân tán vào 80 mL nước cất. Sau khi siêu âm 30 phút, 5 mL dung dịch HAuCl_4 1 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ được đưa vào dung dịch và được khuấy từ trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, 10 mL NaBH_4 2 $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ được thêm vào hỗn hợp để khử Au^{3+} thành AuNPs. Hỗn hợp phản ứng được khuấy từ trong vòng 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, ly tâm để tách chất rắn $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$, rửa vật liệu ba lần bằng ethanol và sấy khô ở 60 °C trong 24 giờ.

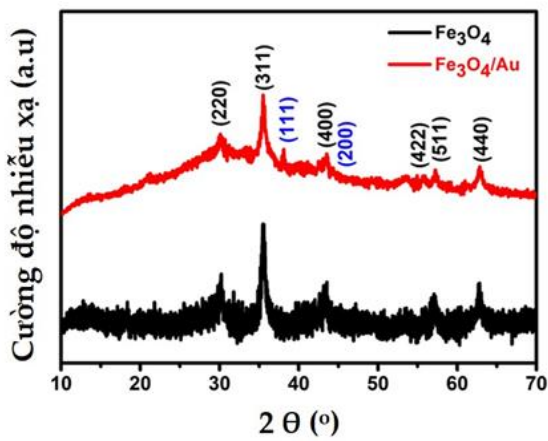
2.3 Chuẩn bị điện cực biến tính

Đầu tiên, bề mặt điện cực GCE được rửa sạch bằng ethanol và đánh bóng bằng bột nhôm (0,05 μm). Chuẩn bị dung dịch huyền phù $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ trong nước bằng cách phân tán 10 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ trong 10 mL nước cất rồi tiến hành siêu âm trong 5 giờ. Biến tính điện cực bằng cách nhỏ 5 μL dung dịch huyền phù $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ lên bề mặt điện cực GCE, sau đó sấy khô ở nhiệt độ phòng. Điện cực biến tính với Fe_3O_4 được chuẩn bị theo cách tương tự như trên bằng cách thay dung dịch huyền phù $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ bằng dung dịch huyền phù Fe_3O_4 .

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng vật liệu

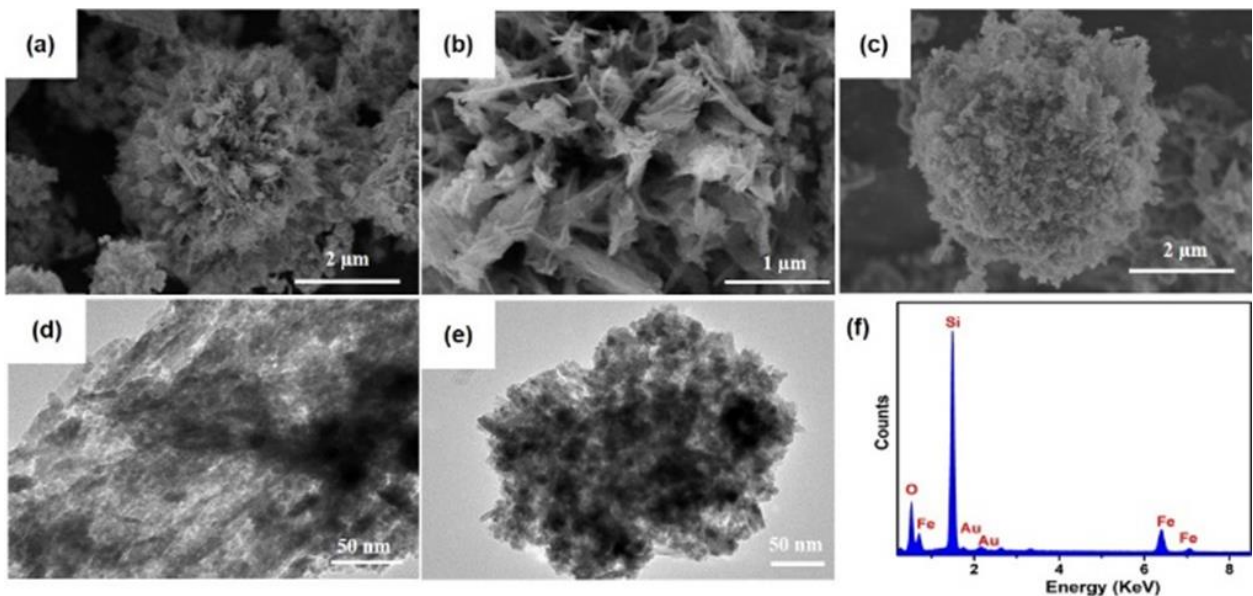
Giản đồ XRD được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$. Kết quả (Hình 1) cho thấy những đỉnh nhiễu xạ với cường độ cao được quan sát ở $30,2, 35,5, 43,5, 55,8, 57,1$ và $62,3^\circ$ tương ứng với các chỉ số Miller của mặt phẳng tinh thể của Fe_3O_4 (220), (311), (400), (422), (511) và (440) (JCPDS card No. 85-1436) [22]. Kết quả này chứng minh rằng Fe_3O_4 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt.



Hình 1. Giản đồ XRD của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$

Ngoài ra, trên giản đồ XRD của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ xuất hiện những đỉnh mới ở $38,4, 44,5, 64,7,$ và $77,5^\circ$ tương ứng với mặt nhiễu xạ (110), (200), (220), và (311) của tinh thể AuNPs (JCPDS no. 04-784) [15]. Điều này chứng tỏ AuNPs đã được pha tạp trên bề mặt của vật liệu Fe_3O_4 .

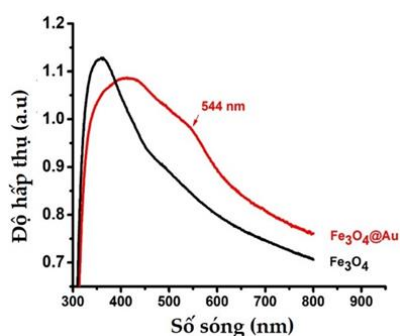
Hình thái của vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ được quan sát trên ảnh SEM và TEM (Hình 2). Có thể thấy vật liệu Fe_3O_4 hình thành từ các hạt nano sơ cấp dạng tấm và các hạt này kết nối, đan xen với nhau tạo thành cấu trúc 3D hình bông hoa với kích thước khoảng $5 \mu\text{m}$ (Hình 2a, b). Hình thái bông hoa vẫn được duy trì sau khi pha tạp AuNPs lên bề mặt của vật liệu Fe_3O_4 (Hình 2c). Ảnh TEM của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ cho thấy các vật liệu có cấu trúc xoắn, bao gồm những hạt nano cơ sở dạng tấm đan xen vào nhau tạo thành hình bông hoa (Hình 2d). Ngoài ra, xuất hiện những hạt AuNPs với kích thước khoảng 10 nm , phân tán trên bề mặt nano cơ sở Fe_3O_4 ở dạng tấm (Hình 2e). Hình 2f trình bày phổ EDX của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ và cho thấy có đầy đủ các nguyên tố tạo thành vật liệu nanocomposite. Thành phần phân tích theo EDX bao gồm các nguyên tố Fe, O, Au.



Hình 2. Ảnh SEM của Fe_3O_4 (a, b) và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (c), TEM của Fe_3O_4 (d) và $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (e); phổ EDX của $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Au}$ (f)

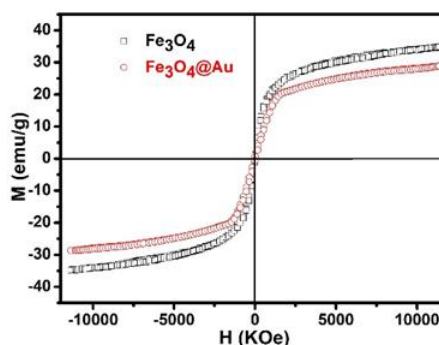
Hình 3 mô tả phổ hấp thụ UV-Vis của của vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$. Có thể thấy độ hấp thụ của Fe_3O_4 giảm dần trong dãy hấp thụ với bước sóng từ 400 nm đến 800 nm. Trong khi đó, trên phổ UV-Vis của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ xuất hiện cực đại hấp thụ tại bước sóng 540 nm. Hiện tượng này được quy cho đặc tính cộng hưởng plasmon bề mặt của hạt nano kim loại quý và chứng minh sự có mặt của AuNPs trên bề mặt của vật liệu Fe_3O_4 .

Đường cong từ trễ của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ được trình bày trên Hình 4. Độ khử từ của hai vật liệu đều rất nhỏ ($<5 \text{ Oe}$); vì vậy, chúng đều là vật liệu siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng [23]. Giá trị độ từ hoá cực đại của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ là 34,7 và 28,8 eum.g⁻¹. Sự giảm giá trị độ từ hoá của $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ là do sự có mặt của vật liệu không có từ tính AuNPs.

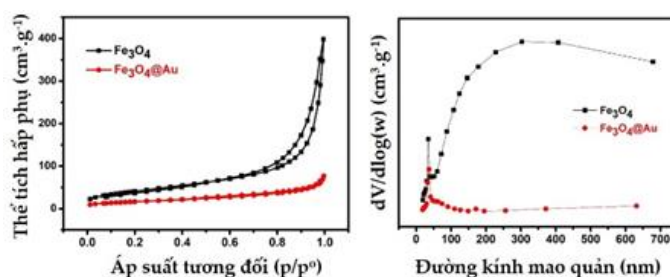


Hình 3. Phổ UV-Vis của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$

Hình 5 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$. Đây là các đường đẳng nhiệt hấp phụ theo kiểu IV với đường trễ dạng H3 theo phân loại của IUPAC [24]. Ngoài ra, đường vòng trễ quan sát ở áp suất tương đối lớn cho thấy sự tồn tại của các mao quản với kích thước trung bình bên trong cấu trúc của các vật liệu. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET của vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ là 145 và 59 m².g⁻¹. Phân bố kích thước mao quản của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ đã được mô tả trên Hình 5b. Kích thước mao quản trung bình của Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$ tính theo mô hình BJH là 13,3 và 6,3 nm, giảm đáng kể khi pha tạp AuNPs vào Fe_3O_4 . Có thể các hạt AuNPs đã che lấp các mao quản của vật liệu Fe_3O_4 .



Hình 4. Đường cong từ tính của vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitrogen của vật liệu Fe_3O_4 và $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$

3.2 Xác định chloramphenicol bằng phương pháp von-ampe với điện cực biến tính Fe₃O₄@Au

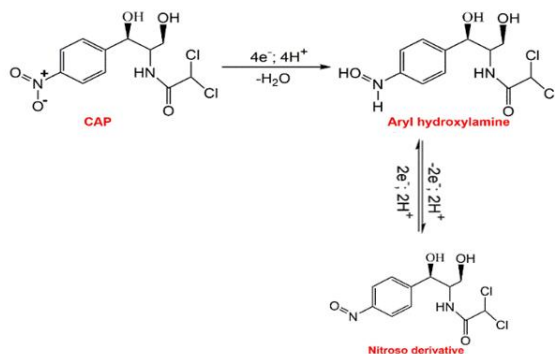
Tính chất von-ampe vòng của chloramphenicol trên điện cực Fe₃O₄@Au

Đặc tính điện hoá của các điện cực GCE, Fe₃O₄-GCE và Fe₃O₄@Au-GCE đối với chloramphenicol đã được nghiên cứu. Hình 6a trình bày các đường CV và cường độ dòng đỉnh tương ứng của các đỉnh đạt được ở các điện cực khác nhau. Có thể thấy cường độ dòng đỉnh khử rất nhỏ trên đường CV của điện cực GCE, chứng tỏ khả năng cảm biến điện hoá rất thấp đối với chloramphenicol. Trong khi đó, đường CV của điện cực Fe₃O₄-GCE có một đỉnh anot ở 0,025 V và hai đỉnh catot ở -0,74 và -0,08 V. Đáng chú ý là đỉnh catot ở -0,74 V có cường độ lớn hơn so với đỉnh trên điện cực GCE. Khả năng cảm biến điện hoá đối với CAP trên điện cực Fe₃O₄-GCE có thể do sự có mặt của Fe²⁺ và Fe³⁺ trong vật liệu Fe₃O₄. Những ion này đóng vai trò quan trọng trong cảm biến điện hoá bởi vì hình thành các điện tử tự do từ cặp oxi hoá-khử Fe²⁺/Fe³⁺ trong mạng lưới tinh thể Fe₃O₄. Các điện tử di chuyển linh động trên bề mặt điện cực, giúp tăng cường khả năng thực hiện phản ứng điện hoá của CAP. Phân tích đặc tính điện hoá trên điện cực Fe₃O₄@Au-GCE cho thấy tín hiệu dòng đỉnh hoà tan cao và ổn định nhất. Khả năng cảm biến của điện cực này là do sự phân tán của AuNPs trên bề mặt Fe₃O₄. Hiệu ứng đồng vận của Fe₃O₄ với diện tích bề mặt riêng lớn và của AuNPs với độ dẫn điện cao giúp tăng cường khả năng thực hiện điện hoá đối với CAP ở điện cực Fe₃O₄@Au-GCE.

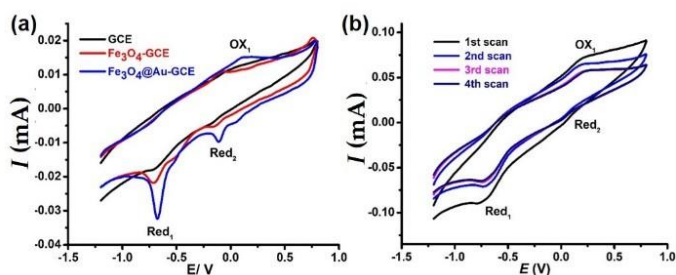
Cơ chế quá trình oxi hoá khử CAP trên bề mặt điện cực Fe₃O₄@Au-GCE đã được nghiên cứu thông qua phương pháp von-ampe vòng (CV). Hình 6b trình bày những đường CV khi có mặt CAP trong bốn vòng quét liên tục. Trong vòng đầu tiên, khi đường CV được quét từ điện thế âm đến dương, một đỉnh oxi hoá (Ox₁) đạt được ở điện thế 0,025 V và một đỉnh khử ở -0,74 V (Red₁) trong

hướng ngược lại. Đỉnh khử thứ nhất (Red₁) tương ứng với quá trình khử của nhóm nitro (-NO₂) thành nhóm hydroxylamin (-NHOH). Quá trình khử điện hoá này xảy ra theo cơ chế chuyển hoá 4 e và 4 H⁺. Ở vòng quét thứ hai, đỉnh khử (Red₂) ở -0,08 V đã được quan sát, đồng thời có sự giảm đáng kể tín hiệu dòng đỉnh hoà tan của đỉnh khử (Red₁) và tăng nhẹ đối với đỉnh oxi hoá (Ox₁). Đỉnh oxi hoá ở 0,025 V (Ox₁) và đỉnh khử ở -0,08 V (Red₂) tương ứng với phản ứng thuận nghịch của nhóm hydroxylamin (-NHOH) và nhóm nitroso (-NO). Quá trình thuận nghịch xảy ra do sự dịch chuyển của 2 e và 2 H⁺. Đáng chú ý là cường độ dòng đỉnh không thay đổi trong các vòng quét CV tiếp theo. Cơ chế của phản ứng oxi hoá khử CAP trên bề mặt điện cực Fe₃O₄@Au-GCE được trình bày ở Sơ đồ 1 [25].

pH là một trong những thông số ảnh hưởng trực tiếp đến đặc tính điện hoá đối với CAP trên điện cực Fe₃O₄@Au-GCE. Các hình 7a-c trình bày các đường cong CV, cường độ dòng đỉnh tương ứng và các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_p và pH trong khoảng pH từ 4 đến 8. Có thể thấy rằng cường độ dòng đỉnh ở các thế -0,74 V (Red₁), -0,08 V (Red₂) và 0,025 V (Ox₁) tăng mạnh khi pH tăng từ 4 đến 5. Tuy nhiên, khi pH tiếp tục tăng đến 8 thì cường độ dòng đỉnh giảm. Vì vậy, pH 5 được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo. Những phương trình tương quan tuyến tính giữa thế đỉnh oxi hoá khử E_p và pH có hệ số tương quan cao. Hơn nữa, những phương trình này cho thấy độ dốc thế đỉnh oxi hoá khử E_p theo pH lần lượt là 0,047, -0,060 và -0,062 pH. So sánh với phương trình Nernst [26], giá trị độ dốc thế đỉnh của quá trình khử Red₂ và quá trình oxi hoá Ox₁ gần bằng với giá trị lý thuyết 0,059 V/pH, tương ứng với sự cân bằng số điện tử và proton trong phản ứng oxi hoá khử thuận nghịch của nhóm hydroxylamin và nhóm nitroso. Đối với quá trình khử Red₁, giá trị độ dốc 0,047 pH⁻¹ chênh lệch đáng kể so với giá trị lý thuyết, cho



Sơ đồ 1. Cơ chế oxy hóa CAP ở điện cực Fe₃O₄@Au-GCE



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

thấy rằng quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực phức tạp và không tuân theo phương trình Nernst.

Tốc độ quét thể ảnh hưởng lớn đến tín hiệu hoà tan của CAP trên điện cực Fe₃O₄@Au-GCE. Kết quả khảo sát tốc độ quét được trình bày trên các Hình 7d–f. Kết quả cho thấy khi tốc độ quét tăng thì dòng đỉnh hòa tan của các đỉnh oxy hoá khử cũng tăng, thế đỉnh của đỉnh oxy hoá (OX₁) dịch chuyển về phía dương hơn và các đỉnh khử cũng dịch chuyển về phía âm hơn (Hình 7d). Hình 7e cho thấy tín hiệu hoà tan của các đỉnh tăng tuyến tính với tốc độ quét. Các phương trình hồi quy tuyến tính giữa cường độ dòng đỉnh và tốc độ quét được mô tả như sau:

$$I_{p(\text{Red1})} \text{ (mA)} = (0,0119 \pm 0,0004) \times v + (0,0021 \pm 0,0002); r = 0,992 \text{ (1)}$$

$$I_{p(\text{Red2})} \text{ (mA)} = (0,0476 \pm 0,0023) \times v + (0,0004 \pm 0,0005); r = 0,993 \text{ (2)}$$

$$I_{p(\text{OX1})} \text{ (mA)} = (0,0978 \pm 0,0034) \times v + (0,0039 \pm 0,0006);$$

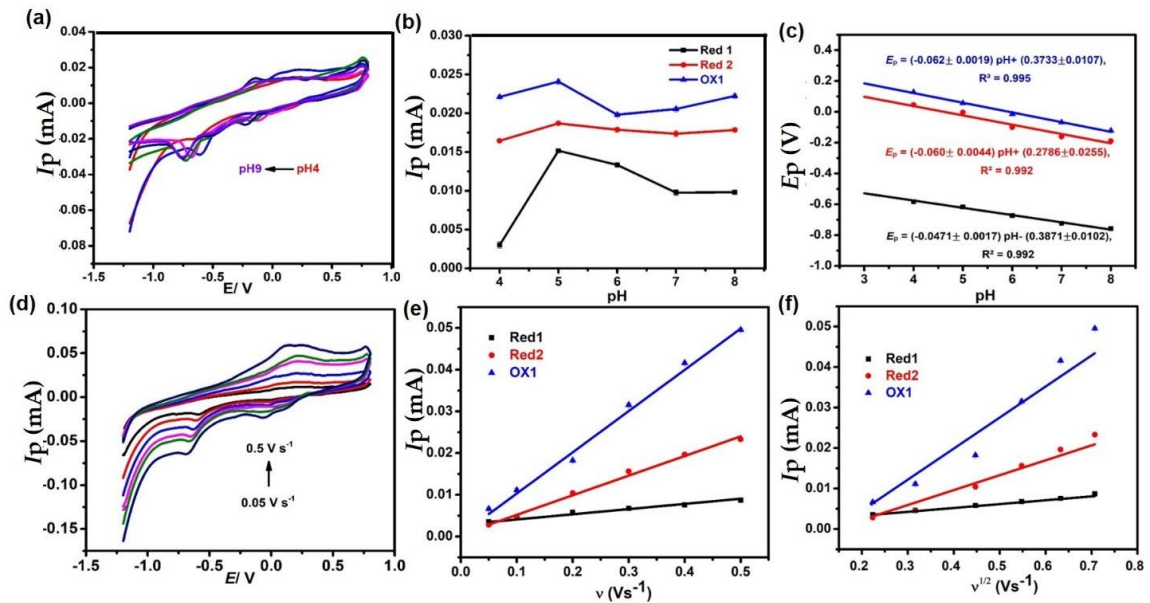
$$r = 0,995 \text{ (3)}$$

Kết quả đạt được cho thấy rằng quá trình oxy hoá khử của CAP trên điện cực Fe₃O₄@Au-GCE được kiểm soát bằng quá trình hấp phụ. Để chứng minh rõ ràng hơn phản ứng oxy hoá điện hoá là quá trình hấp phụ hay là khuếch tán, chúng tôi vẽ đồ thị tuyến tính giữa I_p và $v^{1/2}$ (Hình 7f). Nếu đồ thị giữa I_p và $v^{1/2}$ đi qua gốc tọa độ thì đó là quá trình khuếch tán, ngược lại thì đó là quá trình hấp phụ [27]. Phương trình hồi quy tuyến tính biểu thị mối tương quan giữa I_p và $v^{1/2}$ là

$$I_{p(\text{Red1})} \text{ (mA)} = (0,0089 \pm 0,0002) \times v^{1/2} + (0,0012 \pm 0,0003); r = 0,991 \text{ (4)}$$

$$I_{p(\text{Red2})} \text{ (mA)} = (0,037 \pm 0,0023) \times v^{1/2} - (0,0049 \pm 0,0023); r = 0,973 \text{ (5)}$$

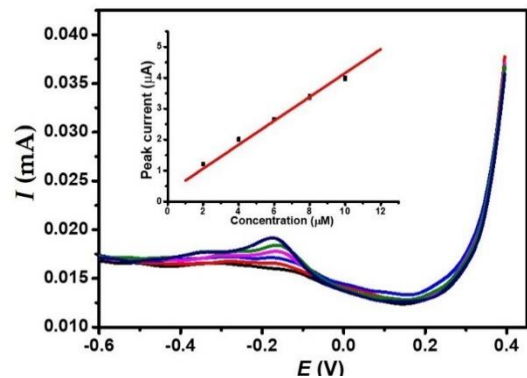
$$I_{p(\text{OX1})} \text{ (mA)} = (0,077 \pm 0,0069) \times v^{1/2} - (0,011 \pm 0,0031); r = 0,968 \text{ (6)}$$



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

Những phương trình này cho thấy khoảng giao của đường thẳng tuyến tính với trục tung không đi qua gốc tọa độ. Vì vậy, quá trình oxi hoá khử của CAP trên điện cực $Fe_3O_4@Au$ -GCE được kiểm soát bằng quá trình hấp phụ.

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



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

4 Kết luận

Điện cực biến tính than thủy tinh để xác định chloramphenicol trên cơ sở vật liệu nanocomposite $Fe_3O_4@Au$ cấu trúc xốp đã được phát triển thành công. Hiệu ứng đồng vận của Fe_3O_4 với diện tích bề mặt riêng lớn và của AuNPs với độ dẫn điện cao giúp tăng cường phản ứng điện hoá đối với chloramphenicol. Điện cực $Fe_3O_4@Au$ -GCE có khoảng tuyến tính cho phép và giới hạn phát hiện

thấp và có khả năng ứng dụng để xác định chloramphenicol trong các mẫu thực tế.

Thông tin tài trợ

Công trình này được Đại học Huế tài trợ trong đề tài mã số DHH2022-01-199. Tác giả chính được Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF) tài trợ trong chương trình mã số VINIF.2022.TS034.

Tài liệu tham khảo

1. Yunis AA. Chloramphenicol: Relation of structure to activity and toxicity. *Annu Rev Pharmacol Toxicol.* 1988;28:83-100.
2. Lloyd AVC, Grimes G, Khaw KT, Shwachman H. Chloramphenicol for Long-Term Therapy of Cystic Fibrosis. *JAMA J Am Med Assoc.* 1963;184(13):1001-6.
3. Rose PW, Harnden A, Brueggemann AB, Perera R, Sheikh A, Crook D, et al. Chloramphenicol treatment for acute infective conjunctivitis in children in primary care: A randomised double-blind placebo-controlled trial. *Lancet.* 2005;366(9479):37-43.
4. Butler T, Arnold K, Linh NN, Pollack M. Chloramphenicol-Resistant Typhoid Fever in Vietnam Associated With R Factor. *Lancet.* 1973;302(7836):983-5.
5. McCrumb FR, Mercier S, Robic J, Bouillat M, Smadel JE, Woodward TE, et al. Chloramphenicol and terramycin in the treatment of pneumonic plague. *Am J Med.* 1953;14(3):284-93.
6. Sando I, Orita Y, Hirsch BE. Pathology and pathophysiology of Meniere's disease. *Otolaryngol Clin North Am.* 2002;35(3):517-28.
7. Suarez CR, Ow EP. Pediatric Cardiology Chloramphenicol Toxicity Associated with Severe Cardiac Dysfunction. *Pediatr Cardiol.* 1992;13:48-51.
8. Karthik R, Govindasamy M, Chen SM, Mani V, Lou BS, Devasenathipathy R, et al. Green synthesized gold nanoparticles decorated graphene oxide for sensitive determination of chloramphenicol in milk, powdered milk, honey and eye drops. *J Colloid Interface Sci.* 2016;475:46-56.
9. Cerkvenik-Flajs V. Performance characteristics of an analytical procedure for determining chloramphenicol residues in muscle tissue by gas chromatography–electron capture detection. *Biomed Chromatogr.* 2006;20(10):985-92.
10. Han J, Wang Y, Yu CL, Yan YS, Xie XQ. Extraction and determination of chloramphenicol in feed water, milk, and honey samples using an ionic liquid/sodium citrate aqueous two-phase system coupled with high-performance liquid chromatography. *Anal Bioanal Chem.* 2011;399(3):1295-304.
11. Jin W, Ye X, Yu D, Dong Q. Measurement of chloramphenicol by capillary zone electrophoresis following end-column amperometric detection at a carbon fiber micro-disk array electrode. *J Chromatogr B Biomed Sci Appl.* 2000;741(2):155-62.
12. Impens S, Reybroeck W, Vercammen J, Courtheyn D, Ooghe S, De Wasch K, et al. Screening and confirmation of chloramphenicol in shrimp tissue using ELISA in combination with GC-MS2 and LC-MS2. *Anal Chim Acta.* 2003;483(1-2):153-63.
13. Shan M, Yu S, Yan H, Guo S, Xiao W, Wang Z, et al. A review on the phytochemistry, pharmacology, pharmacokinetics and toxicology of geniposide, a natural product. *Molecules.* 2017;22(10):1-29.
14. Yuan J, Addo J, Aguilar MI, Wu Y. Surface plasmon resonance assay for chloramphenicol without surface regeneration. *Anal Biochem.* 2009;390(1):97-9.
15. Borowiec J, Wang R, Zhu L, Zhang J. Synthesis of nitrogen-doped graphene nanosheets decorated with gold nanoparticles as an improved sensor for electrochemical determination of chloramphenicol. *Electrochim Acta.* 2013;99:138-44.
16. Zhang N, Xiao F, Bai J, Lai Y, Hou J, Xian Y, et al. Label-free immunoassay for chloramphenicol based on hollow gold nanospheres/chitosan composite. *Talanta.* 2011;87(1):100-5.
17. Zhang H, Yang Z, Ju Y, Chu X, Ding Y, Huang X, et al. Galvanic Displacement Synthesis of Monodisperse Janus- and Satellite-Like Plasmonic-Magnetic Ag-Fe@Fe₃O₄ Heterostructures with Reduced Cytotoxicity. *Adv Sci.* 2018;5(8):1-9.
18. Zhang C, Wang C, Xiao R, Tang L, Huang J, Wu D, et al. Sensitive and specific detection of clinical bacteria: Via vancomycin-modified Fe₃O₄@Au nanoparticles and aptamer-functionalized SERS tags. *J Mater Chem B.* 2018;6(22):3751-61.
19. Yari A, Derki S. New MWCNT-Fe₃O₄@PDA-Ag nanocomposite as a novel sensing element of an electrochemical sensor for determination of guanine

- and adenine contents of DNA. *Sensors Actuators, B Chem.* 2016;227:456-66.
20. Codognoto L, Winter E, Doretto KM, Monteiro GB, Rath S. Electroanalytical performance of self-assembled monolayer gold electrode for chloramphenicol determination. *Microchim Acta.* 2010;169(3):345-51.
 21. Wang B, Chen JS, Wu H Bin, Wang Z, Lou XW. Quasiemulsion-templated formation of α -Fe₂O₃ hollow spheres with enhanced lithium storage properties. *J Am Chem Soc.* 2011;133(43):17146-8.
 22. Zhang H, Zhao J, Ou X. Facile synthesis of Fe₃O₄ nanowires at low temperature (80 °C) without autoclaves and their electromagnetic performance. *Mater Lett.* 2017;209:48-51.
 23. Mahmoudi-Badiki T, Alipour E, Hamishehkar H, Golabi SM. A performance evaluation of Fe₃O₄/Au and γ -Fe₂O₃/Au core/shell magnetic nanoparticles in an electrochemical DNA bioassay. *J Electroanal Chem.* 2017;788:210-6.
 24. Wang G, Li F, Li L, Zhao J, Ruan X, Ding W, et al. In Situ Synthesis of Ag-Fe₃O₄ Nanoparticles Immobilized on Pure Cellulose Microspheres as Recyclable and Biodegradable Catalysts. *ACS Omega.* 2020;5(15):8839-46.
 25. Feng M, Long D, Fang Y. Parallel incident spectroelectrochemistry study of chloramphenicol. *Anal Chim Acta.* 1998;363(1):67-73.
 26. Maier SA. *Plasmonics: Fundamentals and Applications.* New York: Springer; 2004.
 27. Soleymani J, Hasanzadeh M, Shadjou N, Khoubnasab Jafari M, Gharamaleki JV, Yadollahi M, et al. A new kinetic-mechanistic approach to elucidate electrooxidation of doxorubicin hydrochloride in unprocessed human fluids using magnetic graphene based nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Mater Sci Eng C.* 2016;61:638-50.
 28. Zhang X, Zhang YC, Zhang JW. A highly selective electrochemical sensor for chloramphenicol based on three-dimensional reduced graphene oxide architectures. *Talanta.* 2016;161:567-73.
 29. Yuan Y, Xu X, Xia J, Zhang F, Wang Z, Liu Q. A hybrid material composed of reduced graphene oxide and porous carbon prepared by carbonization of a zeolitic imidazolate framework (type ZIF-8) for voltammetric determination of chloramphenicol. *Microchim Acta.* 2019;186(3):2-9.
 30. Munawar A, Tahir MA, Shaheen A, Lieberzeit PA, Khan WS, Bajwa SZ. Investigating nanohybrid material based on 3D CNTs@Cu nanoparticle composite and imprinted polymer for highly selective detection of chloramphenicol. *J Hazard Mater.* 2018;342:96-106.