

ĐỘNG HỌC KHUẾCH TÁN – HẤP PHỤ CÁC CHẤT KHÁNG SINH CHLORAMPHENICOL, TINIDAZOLE VÀ OFLOXACINE VÀ KHÁNG VIÊM PIROXICAM TRÊN BỀ MẶT ĐIỆN CỰC THAN THUỖ TINH BIẾN TÍNH BẰNG MnO_2/ErGO VÀ $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$

Hồ Xuân Anh Vũ^{1*}, Lê Trung Hiếu¹, Nguyễn Đăng Giáng Châu¹, Nguyễn Hải Phong¹,
Phạm Khắc Liệu²

¹ Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

² Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Hồ Xuân Anh Vũ <hxanhvu@hueuni.edu.vn>

(Ngày nhận bài: 20-05-2024; Hoàn thành phản biện: 20-06-2024; Ngày chấp nhận đăng: 25-06-2024)

Tóm tắt. Điện cực than thuỷ tinh (GC) được biến tính bằng vật liệu composite MnO_2/GO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$. Sau quá trình khử điện hóa, vật liệu khử MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ có diện tích bề mặt hoạt động điện hóa lớn, lần lượt là $0,079 \text{ cm}^2$ và $0,087 \text{ cm}^2$; điện trở truyền tải điện tích (R_{ct}) là khá nhỏ, lần lượt là $0,188 \text{ k}\Omega$ và $0,077 \text{ k}\Omega$. Trong nghiên cứu này, hai chất kháng sinh, gồm chloramphenicol (CAP) và tinidazol (TNZ) hấp phụ lên bề mặt điện cực MnO_2/ErGO -GCE và kháng sinh ofloxacin (OFX) hấp phụ lên bề mặt điện cực $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ -GCE. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra trong khoảng 3 phút và tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 với các giá trị dung lượng hấp phụ bão hòa lần lượt là 1310,16, 1873,41 và 1140,93 mg.g^{-1} . Riêng đối với chất kháng viêm piroxicam (PRX), quá trình khuếch tán bên ngoài lớp dung dịch – điện cực $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ -GCE chiếm ưu thế hơn so với quá trình hấp phụ, trong đó quá trình khuếch tán xảy ra nhanh với thời gian dưới 30 s. Nghiên cứu này đã bổ sung và giải thích cơ chế quá trình khuếch tán – hấp phụ các chất kháng sinh và kháng viêm trên bề mặt điện cực biến tính.

Từ khoá: MnO_2/ErGO , $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$, chất kháng sinh, chất kháng viêm, động học hấp phụ, động học khuếch tán

A kinetics study of diffusion-adsorption of antibiotics chloramphenicol, tinidazole, and ofloxacin, and anti-inflammatory agent piroxicam at MnO_2/ErGO and $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ -modified glassy-carbon electrode

Ho Xuan Anh Vu^{1*}, Le Trung Hieu¹, Nguyen Dang Giang Chau¹, Nguyen Hai Phong¹,
Pham Khac Lieu²

¹ Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St., Hue, Vietnam

² Faculty of Environment, University of Sciences, Hue University, Vietnam

* Correspondence to Ho Xuan Anh Vu <hxanhvu@hueuni.edu.vn>

(Received: 20 May 2024; Revised: 20 June 2024; Accepted: 25 June 2024)

Abstract. A glassy carbon (GC) electrode was modified with MnO_2/GO and $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$ composite materials. After electrochemical reduction, the reduced MnO_2/ErGO and $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ materials exhibited large electrochemical active surface areas of 0.079 cm^2 and 0.087 cm^2 , respectively; the charge transfer resistance (R_{ct}) was relatively small, at $0.188 \text{ k}\Omega$ and $0.077 \text{ k}\Omega$, respectively. In this study, two antibiotics, namely chloramphenicol (CAP) and tinidazole (TNZ) were adsorbed onto the surface of MnO_2/ErGO -GCE, and the antibiotic ofloxacin (OFX) was adsorbed onto the surface of $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ -GCE. The results show that the adsorption process took place within 3 minutes and followed a pseudo-second-order kinetic model with saturation adsorption capacities of 1,310.16, 1,873.41, and 1,140.93 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. For the anti-inflammatory drug piroxicam (PRX), the diffusion process across the solution – $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ -GCE electrode interface was more dominant than the adsorption process, with the diffusion process occurring rapidly within less than 30 s. This study provides further insights into the mechanism of the diffusion-adsorption processes of antibiotics and anti-inflammatory agents on electrode-modified surfaces.

Keywords: MnO_2/ErGO , $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$, antibiotics, anti-inflammatory drug, adsorption kinetics, diffusion kinetics

1 Mở đầu

Thuốc kháng sinh và kháng viêm, mặc dù có tác dụng điều trị chống viêm và chống nhiễm trùng..., nhưng lại rất nguy hiểm nếu không được sử dụng đúng chỉ định. Bên cạnh đó, kháng kháng sinh là mối đe dọa đến sức khỏe cộng đồng trên toàn thế giới, ảnh hưởng đến sức khỏe và cuộc sống của người dân và sự phát triển bền vững của cả một quốc gia do việc sử dụng kháng sinh không hợp lý tại các cấp của hệ thống chăm sóc sức khỏe, trong nuôi trồng thủy sản, trong chăn nuôi và trong cộng đồng [1, 2]. Mặt khác, quá trình sử dụng chất kháng sinh và kháng viêm không đúng liều lượng trong nuôi trồng thủy sản và chăn nuôi gia súc dẫn đến việc thải ra môi trường một lượng đáng kể, đặc biệt là môi trường nước và trầm tích [3]. Việc thâm nhập các loại kháng sinh khác nhau vào môi trường đã dẫn đến mối lo ngại ngày càng tăng về những tác động bất lợi của chúng đối với sức khỏe con người cũng như các hệ sinh thái nông nghiệp và thủy sinh.

Bắt đầu từ vật liệu graphene oxide (GO), các loại hợp chất lai tạp (composite) khác nhau trong đó các kim loại, oxit kim loại, khung kim loại – hữu cơ, phối tử hữu cơ và các loại polymer đã được kết hợp với GO để tạo thành các vật liệu mới với nhiều ứng dụng. Ví dụ, Kim và cộng sự

[4] đã sử dụng vật liệu composite MnO_2/GO và Pam [5] sử dụng vật liệu AgNPs/GO để hấp phụ và loại bỏ phẩm màu methylene blue (MB) và methyl orange (MO). Da Silva [6] kết hợp nanocellulose/GO hấp phụ phẩm màu black blue 7 (BB7) với dung lượng hấp phụ khá lớn ($1943 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

Khi nghiên cứu khả năng hấp phụ kháng sinh, Liu [7] sử dụng carbon sinh khối từ vỏ củ tỏi để hấp phụ tetracyclin (TET) theo mô hình Freundlich ($q_e = 1911,18 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Lach [8] sử dụng than hoạt tính để hấp phụ CAP theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 ($q_e = 343,12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Huang [9] sử dụng graphene oxide-kaolinite-poly(vinyl alcohol) để hấp phụ ciprofloxacin (CIP) theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 ($q_e = 408,16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Theo Peng [10] và Zhang [11], quá trình hấp phụ các chất kháng sinh lên bề mặt graphene liên quan đến diện tích bề mặt vật liệu do sự tương tác π - π ; bề mặt vật liệu lớn làm gia tăng số liên kết π trên bề mặt graphene cũng như số liên kết π trên vòng thơm của chất kháng sinh. Ngoài ra, còn có các quá trình hấp phụ khác là tương tác tĩnh điện cũng như liên kết hydrogen trong dung dịch với các nhóm chức chứa oxygen trên bề mặt graphene. Đặc biệt, các vật liệu khử N-rGO [11] có dung lượng hấp phụ đối với clindamycin (CLI) tại trạng thái cân bằng đạt $1265,82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ và tuân

theo mô hình động học Langmuir. Mohseni [12] cho rằng PRX khuếch tán đến điện cực và thực hiện quá trình oxy hóa trên điện cực $\text{La}(\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})_{0,9}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3/\text{GO-GC}$.

Trong phương pháp phân tích điện hóa, để ứng dụng vật liệu composite trên nền graphene oxide cần phải loại bỏ một số nhóm chức chứa oxygen của GO để chuyển thành graphene oxide dạng khử (rGO). Một số nghiên cứu trước đây của chúng tôi đã chỉ ra rằng rGO kết hợp với MnO_2 và AgNPs để chế tạo điện cực biến tính được sử dụng trong phương pháp von-ampe có khả năng phân tích một số chất kháng sinh và kháng viêm [14, 15]. Trên cơ sở đó, chúng tôi tiến hành nghiên cứu quá trình động học khuếch tán – hấp phụ các chất kháng sinh CAP, TNZ, OFX và kháng viêm PRX sử dụng vật liệu MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ biến tính trên bề mặt điện cực glassy carbon.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất và thiết bị

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm bột graphite ($<20\ \mu\text{m}$), H_2SO_4 98%, H_3PO_4 85%, HNO_3 65%, HCl 37%, H_2O_2 30%, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 99%, KMnO_4 99,9%, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96%, đệm Briton-Robinson (BR) pH từ 2 đến 11 và HClO_4 0,2 M. Chất chuẩn chloramphenicol (CAP, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ 99,4%, Số lô: QT 014 100712), tinidazole (TNZ, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ 100%, Số lô: QT 095 070322), ofloxacin ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FN}_3\text{O}_4$, 99,2%, số lô QT 079 090617) và piroxicam ($\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$, 99,71%, số lô QT 017 071212) của Viện kiểm nghiệm thuốc Trung ương, Bộ Y tế, Việt Nam.

Phương pháp von-ampe vòng (Cyclic Voltammetry – CV) và dòng thời gian (amperometry – i-T) được sử dụng để khử; phương pháp liner scan (LSV) để định lượng CAP và TNZ trên máy CPA HH5 (Việt Nam); phương pháp von-ampe xung vi phân (DPV) để

định lượng PRX và OFX trên máy phân tích điện hóa 797 VA computrace, với hệ 3 điện cực gồm điện cực làm việc GCE biến tính với MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$, điện cực so sánh $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M và điện cực đối platin.

2.2 Tổng hợp vật liệu MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$

Tổng hợp vật liệu GO: graphite oxide được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến theo Marcano [13]. Bóc tách graphite oxide bằng quá trình siêu âm trong nước trong khoảng 24 giờ và thu được dung dịch huyền phù màu đen graphene oxide (GO).

Tổng hợp vật liệu MnO_2/ErGO [15]: lấy 250 mL dung dịch GO $1\ \text{mg.mL}^{-1}$; sau đó thêm 25 mL MnSO_4 0,15 M và hỗn hợp được khuấy từ và đánh siêu âm nhẹ. Tiếp tục thêm từ từ 25 mL KMnO_4 0,1 M qua buret với tốc độ $1\ \text{mL.phút}^{-1}$. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy và đánh siêu âm trong 24 giờ. Sau đó rửa hỗn hợp 3 lần bằng H_2O và cồn 96%. Sấy phần chất rắn ở $60\ ^\circ\text{C}$ qua đêm, sau đó nghiền mịn bằng cối mã não và cho vào bình kín. Vật liệu thu được MnO_2/GO có tỉ lệ ước tính 1:9 (w/w). Sau đó thực hiện quá trình biến tính vật liệu MnO_2/GO ($1\ \text{mg/mL}$) lên bề mặt điện cực glassy carbon (GCE) và khử bằng phương pháp điện hóa dòng – thời gian và thu được vật liệu khử MnO_2/ErGO .

Tổng hợp vật liệu $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ [14]: lấy 100 mg MnO_2/GO và phân tán trong 100 mL nước. Hỗn hợp được khuấy và đánh siêu âm trong 24 giờ. Tiếp theo thêm từ từ 10 mL AgNPs ($1\ \text{mg.mL}^{-1}$) và tiếp tục khuấy trộn và đánh siêu âm hỗn hợp trong 24 giờ. Cuối cùng, hỗn hợp được ly tâm 6000 vòng/phút trong 60 phút; phần chất rắn được rửa 3 lần bằng nước cất 2 lần và ethanol 96%. Sấy phần chất rắn ở $60\ ^\circ\text{C}$ qua đêm; phần chất rắn sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não và cho vào bình kín để bảo quản. Tỷ lệ $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$ theo tính toán là 1:1:8 (w/w). Sau đó thực hiện quá trình biến tính vật liệu

AgNPs/MnO₂/GO (1 mg.mL⁻¹) lên bề mặt điện cực GC và khử bằng phương pháp điện hóa von-ampe vòng và thu được vật liệu khử AgNPs/MnO₂/ErGO.

Biến tính điện cực GC bằng vật liệu MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/GO và khử điện hóa: Lượng vật liệu MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/GO sử dụng để biến tính điện cực GC có ảnh hưởng đáng kể đến diện tích bề mặt hoạt động điện hóa, độ dày của màng vật liệu và độ dẫn điện của sensor và do đó, ảnh hưởng đến dòng đỉnh hòa tan của CAP, TNZ, OFX, PRX và độ nhạy của phương pháp. Lượng vật liệu biến tính được khảo sát bằng cách lấy một thể tích chính xác từ 1 đến 10 μ L MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/GO (1,0 mg.mL⁻¹) bằng micropipet và nhỏ giọt lên điện cực GC ($\varnothing = 2,8 \pm 0,1$ mm). Dung dịch huyền phù của vật liệu MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/GO (1,0 mg/mL) trước khi sử dụng để biến tính trên điện cực GC được bổ sung 10 μ L Nafion 5% trong ethanol 96%. Nafion bổ sung vào là một chất kết dính để làm bền lớp màng giữa vật liệu và GCE [20]. Điện cực sau khi biến tính bằng vật liệu được sấy đến khô dưới đèn Vonfram ($T = 50 \pm 5$ °C). Sau đó, tiến hành khử bằng phương pháp dòng – thời gian hoặc khử bằng phương pháp von-ampe vòng trong dung dịch đệm BR (0,05 M, pH 7,0).

Diện tích hoạt động điện hóa và điện trở truyền tải điện tích của các loại điện cực biến tính: Trước khi ứng dụng phân tích các chất kháng sinh và kháng viêm, các điện cực biến tính bằng vật liệu khử được kiểm tra trong hệ chuẩn [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 1:1. Diện tích hoạt động điện hóa của các loại điện cực biến tính với vật liệu được tính dựa vào phương trình Randles-Sevcik đối với hệ thuận nghịch [16]:

$$I_p = 2,691.10^5 . n^{3/2} . A . D^{1/2} . C . v^{1/2} \quad (1)$$

trong đó I_p là dòng đỉnh (mA); n là số điện tử trao đổi ($n = 1$); A là diện tích bề mặt điện cực hoạt động điện hóa (cm²); D là hệ số khuếch tán của cặp [Fe(CN)₆]^{3-/4-} trong dung dịch ($7,6 \times 10^{-6}$

cm².s⁻¹); C là nồng độ của [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 1:1 (1 mM); v (V.s⁻¹) là tốc độ quét thế từ 0,01 đến 0,5 V.s⁻¹.

Phổ tổng trở (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) được ghi ở cùng điều kiện trong hệ chuẩn [Fe(CN)₆]^{3-/4-}, tương tự như phân xác định diện tích hoạt động điện hóa và đo trên thiết bị Autolab PGSTAT302N (Metrohm Autolab B.V., Netherlands). Điện trở chuyển điện tích R_{ct} được xác định bằng bán kính cung tròn của đồ thị Nyquist trong khoảng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz.

2.3 Các điều kiện thích hợp để xác định CAP, TNZ, OFX, và PRX bằng phương pháp điện hóa

Qua nghiên cứu và khảo sát về ảnh hưởng của thời gian làm giàu (t_{acc}) đến tín hiệu hòa tan I_{PC} của CAP và TNZ bằng phương pháp LSV sử dụng điện cực biến tính MnO₂/ErGO, các điều kiện chạy điện hóa được tối ưu theo [15] và tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1. Các điều kiện thích hợp để xác định đồng thời CAP và TNZ

Điều kiện thí nghiệm	Giá trị	Đơn vị
ω	1000	rpm
E_{range}	+ 0,2 đến -1,2	V
t_{rest}	5	s
E_{acc}	+ 0,2	V
HClO ₄	1,8	pH
v	0,2	V.s ⁻¹
t_{acc}	0 đến 180	s
V_{cell}	10	mL
$C_{CAP} = C_{TNZ}$	10	μ M

ω là tốc độ quay của điện cực; E_{range} là khoảng quét thế; t_{rest} là thời gian nghỉ; E_{acc} là thế làm giàu; t_{acc} là thời gian làm giàu; v là tốc độ quét; V_{cell} là thể tích bình điện phân.

Quá trình nghiên cứu và khảo sát ảnh hưởng của thời gian làm giàu (t_{acc}) đến tín hiệu

hòa tan I_{PA} của PRX và OFX được tiến hành bằng phương pháp DPV sử dụng điện cực biến tính AgNPs/MnO₂/ErGO. Các điều kiện chạy điện hóa được tối ưu theo [14] và tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2. Các điều kiện thích hợp để xác định đồng thời PRX và OFX

Điều kiện thí nghiệm	Giá trị	Đơn vị
ω	1000	rpm
E_{range}	+0,2 đến +1,2	V
t_{rest}	5	s
E_{acc}	-0,1	V
Đệm BR $pH = 4$	0,05	M
v	0,02	V.s ⁻¹
t_{acc}	0 đến 200	s
V_{cell}	10	mL
$C_{PRX} = C_{OFX}$	25	μM

ω là tốc độ quay của điện cực; E_{range} là khoảng quét thế; t_{rest} là thời gian nghỉ; E_{acc} là thế làm giàu; t_{acc} là thời gian làm giàu; v là tốc độ quét; V_{cell} là thể tích bình điện phân.

2.4 Nghiên cứu các mô hình hấp phụ – khuếch tán của các chất kháng sinh và kháng viêm trên bề mặt điện cực glassy carbon biến tính

Dung lượng hấp phụ đối với chất kháng sinh (CAP, TNZ, OFX) và chất kháng viêm (PRX) được tính theo công thức

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \tag{2}$$

Mô hình động học biểu kiến bậc nhất dạng phi tuyến (pseudo-first-order) [11, 8] là

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \tag{3}$$

Mô hình động học biểu kiến bậc hai dạng phi tuyến (pseudo-second-order) [8, 9] là

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \tag{4}$$

Mô hình động học khuếch tán Weber dạng phi tuyến [8, 17] là

$$q_t = K_{diff} \sqrt{t} + C \tag{5}$$

Hệ số tương quan được tính theo công thức

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{e,Exp} - q_{e,Cal})^2}{\sum (q_{e,Exp} - \bar{q}_{e,Exp})^2} \tag{6}$$

trong đó C_0 và C_t (mg/L) là nồng độ của chất kháng sinh – kháng viêm bị hấp phụ tại thời gian t (phút); V (L) là thể tích dung dịch trong bình điện phân; m (g) là khối lượng vật liệu MnO₂/ErGO và AgNPs/MnO₂/ErGO trên bề mặt điện cực GC; q_t (mg.g⁻¹) là dung lượng hấp phụ tại thời gian t (phút); q_e (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng; $q_{e,exp}$ (mg.g⁻¹) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng từ thực nghiệm; $q_{e,cal}$ (mg.g⁻¹) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng tính theo mô hình; k_1 (phút⁻¹) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 1; k_2 (g.mg⁻¹.phút⁻¹) là hằng số tốc độ biểu kiến bậc 2; k_{diff} (mg.g⁻¹.phút^{-1/2}) hằng số tốc độ của quá trình khếch tán; C là độ dày lớp ranh giới lỏng – rắn.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Nghiên cứu đặc trưng của các loại vật liệu trên điện cực GC

Chúng tôi biến tính điện cực GC với lượng vật liệu ban đầu là 5 μg MnO₂/GO, MnO₂/ErGO, AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/ErGO. Áp dụng công thức (1) để tính I_p . Giá trị của một số đặc trưng điện hóa của điện cực biến tính được trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3 cho thấy các điện cực sử dụng vật liệu khử làm tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa ($A_{MnO_2/ErGO} = 0,079$ cm²; $A_{AgNPs/MnO_2/ErGO} = 0,087$ cm²) gấp 1,76 đến 1,93 lần so với điện cực GC ($A_{GCE} = 0,045$ cm²) và gấp 10,5 lần so với điện cực GC biến tính bằng các vật liệu MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/GO ($A_{MnO_2/GO} = 0,0075$ cm², $A_{AgNPs/MnO_2/GO} = 0,0083$ cm²). Các vật liệu MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/GO có điện trở chuyển điện tích cao hơn các loại điện cực khác, trong khi đó diện tích bề mặt hoạt động điện hóa giảm lần lượt 6 lần

và 5,42 lần so với điện cực GC. Hiện tượng này có thể được giải thích là độ dẫn của GO là rất kém do có nhiều nhóm chức chứa oxygen [18, 19], làm cho khả năng chuyển điện tích kém trên bề mặt điện cực biến tính. Kết quả cũng chứng minh tính

vượt trội của vật liệu khử MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$; chúng gia tăng độ dẫn điện (điện trở truyền tải điện tích giảm) và diện tích bề mặt hoạt động điện hóa.

Bảng 3. Đặc trưng của năm loại điện cực

Loại điện cực	GCE	MnO_2/GO	$\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$	MnO_2/ErGO <i>i-T</i>	$\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ <i>CV</i>
$A_{TB} \text{ (cm}^2\text{)}$	0,045	0,0075	0,0083	0,079	0,087
$R_{ct} \text{ (k}\Omega\text{)}$	0,124	0,726	0,234	0,188	0,077
R_f	1,00	0,18	0,16	1,76	1,93

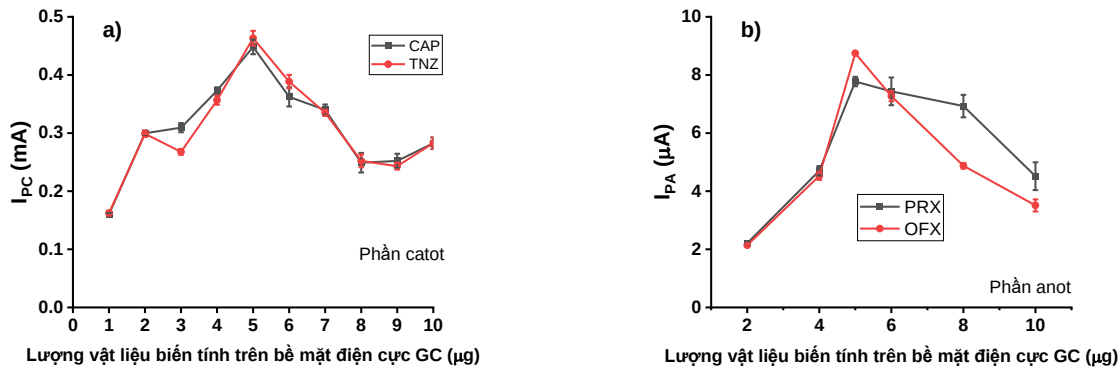
A_{TB} là diện tích bề mặt hoạt động điện hóa trung bình; R_{ct} là điện trở chuyển điện tích; R_f là điện tích hoạt động điện hóa của điện cực biến tính/điện tích hoạt động điện hóa của GCE là hệ số gồ ghề. *i-t* là khử bằng phương pháp dòng – thời gian; *CV* là khử bằng phương pháp von-ampe vòng.

3.2 Ảnh hưởng của lượng vật liệu biến tính trên điện cực GC đến tín hiệu peak của chất kháng sinh và kháng viêm

Tiếp theo, tiến hành quét thế tuyến tính LSV với sự có mặt của CAP và TNZ với điện cực biến tính MnO_2/ErGO và quét thế xung vi phân DPV với sự có mặt của PRX và OFX sử dụng điện cực biến tính $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$.

Kết quả trên Hình 1 cho thấy rằng khi tăng lượng vật liệu từ 1 đến 5 μg thì dòng đỉnh catot

(I_{PC}) của CAP và TNZ hay dòng đỉnh anot (I_{PA}) của PRX và OFX đều tăng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng khối lượng vật liệu đồng nghĩa với việc bề dày cũng tăng và do đó, độ dẫn điện giảm và hạn chế quá trình chuyển khối, dẫn đến sự trao đổi điện tử trên bề mặt của điện cực biến tính không thuận lợi. Vì vậy, lượng vật liệu MnO_2/GO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$ ($1,0 \text{ mg.mL}^{-1}$) biến tính là 5 μg được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

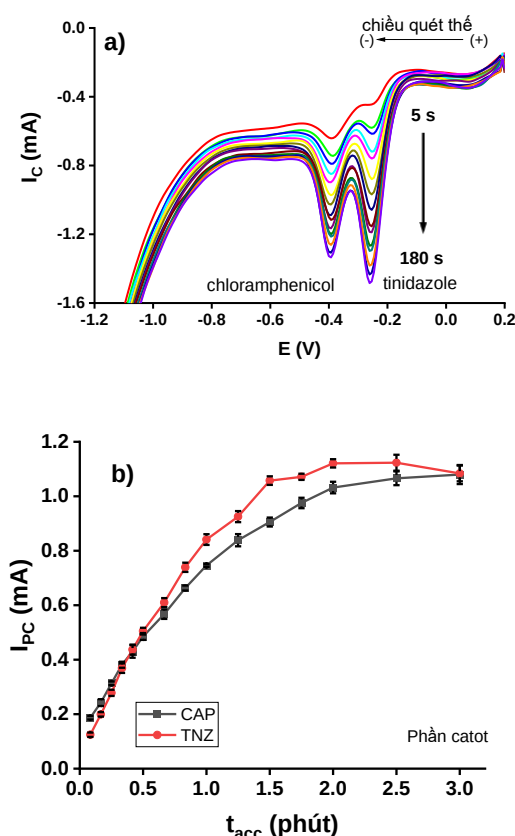


Hình 1. Ảnh hưởng của lượng vật liệu MnO_2/GO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$ biến tính trên bề mặt điện cực GC đến tín hiệu peak catot (a) CAP và TNZ và peak anot (b) PRX và OFX ($n = 3$)

3.3 Khảo sát thời gian hấp phụ làm giàu trên điện cực GC biến tính bằng vật liệu MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$

Thời gian hấp phụ làm giàu (t_{acc}) có ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu của chất phân tích.

Đối với CAP và TNZ: khảo sát thời gian làm giàu t_{acc} (s) từ 5 đến 180 s (Hình 2).

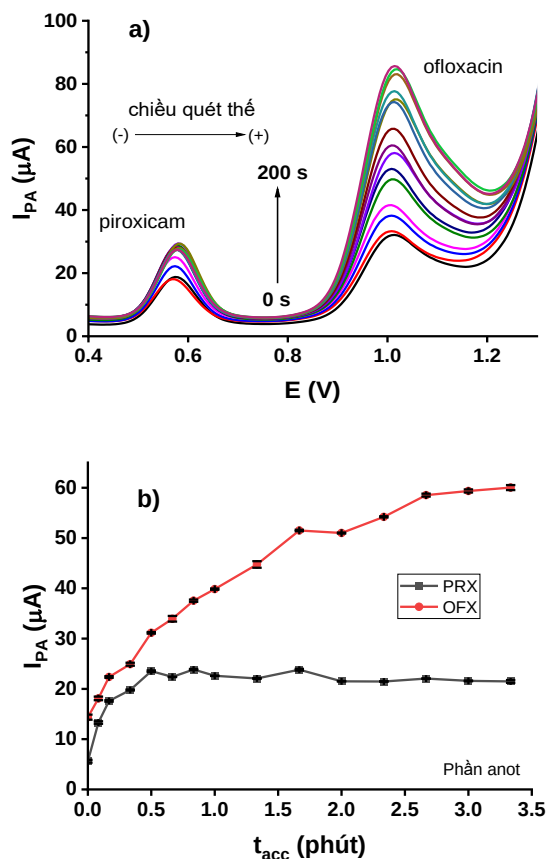


Hình 2. (a) Các đường LSV của CAP và TNZ; (b) sự biến thiên của I_{pc} (mA) theo thời gian làm giàu ($n = 5$)

Giá trị I_{pc} của TNZ và CAP tăng mạnh từ 5 đến 60 s và mối quan hệ giữa I_{pc} và t_{acc} tăng rất tuyến tính. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng t_{acc} từ 75 đến 120 s thì I_{pc} tăng khá chậm và sau 120 s thì tín hiệu I_{pc} gần như không thay đổi. Quá trình làm giàu là quá trình hấp phụ và do đó, việc tăng t_{acc} có thể dẫn đến sự bão hòa chất phân tích (CAP và TNZ) trên bề mặt điện cực [21].

Đối với PRX và OFX: Kết quả khảo sát t_{acc} từ 0 đến 200 s được trình bày trên Hình 3. Khi $t_{\text{acc}} = 30$ s, lượng PRX đạt đến trạng thái bão hòa và I_{PA}

không tăng ($I_{\text{PA,PRX}} = 22,40 \pm 0,93 \mu\text{A}$). Ngược lại, khi $t_{\text{acc}} = 160$ s trở đi thì lượng OFX gần như không thay đổi ($I_{\text{PA,OFX}} = 59,31 \pm 0,75 \mu\text{A}$).



Hình 3. (a) Các đường DPV của PRX và OFX; (b) sự biến thiên của I_{PA} (μA) theo thời gian làm giàu ($n = 3$)

3.4 Khảo sát mô hình khuếch tán – hấp phụ của các chất kháng sinh và kháng viêm trên bề mặt điện cực GC biến tính bằng MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$

Dung lượng hấp phụ q_t (mg.g^{-1}) của vật liệu MnO_2/ErGO đối với CAP và TNZ được tính theo công thức (2) và tín hiệu peak hòa tan của CAP, TNZ (Hình 2) được trình bày trên Hình 4.

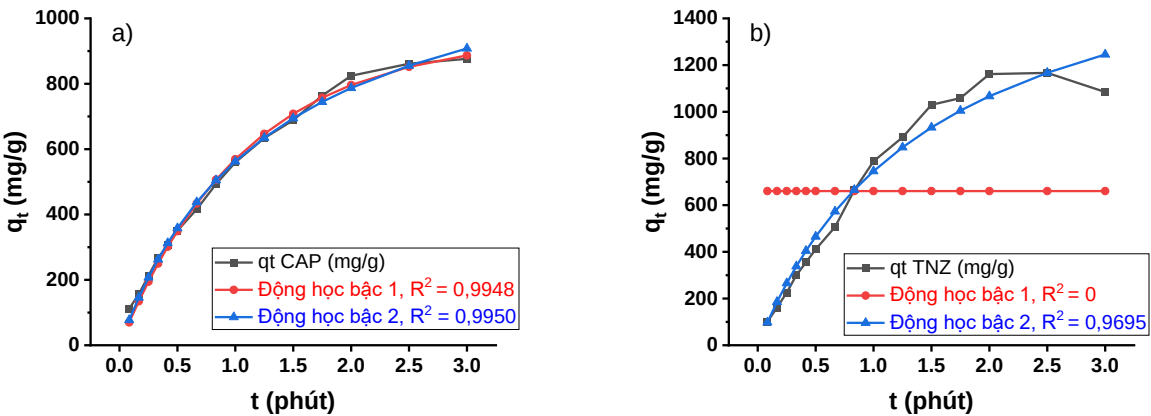
Dung lượng hấp phụ q_t (mg.g^{-1}) của vật liệu $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ đối với OFX và PRX được tính theo công thức (2) và tín hiệu peak hòa tan của PRX, OFX (Hình 3) được trình bày trên Hình 5, riêng đối với PRX khi $t_{\text{acc}} = 30$ s đã đạt đến trạng

thái bão hòa nên chỉ tính toán mô hình động học đến $t = 60$ s.

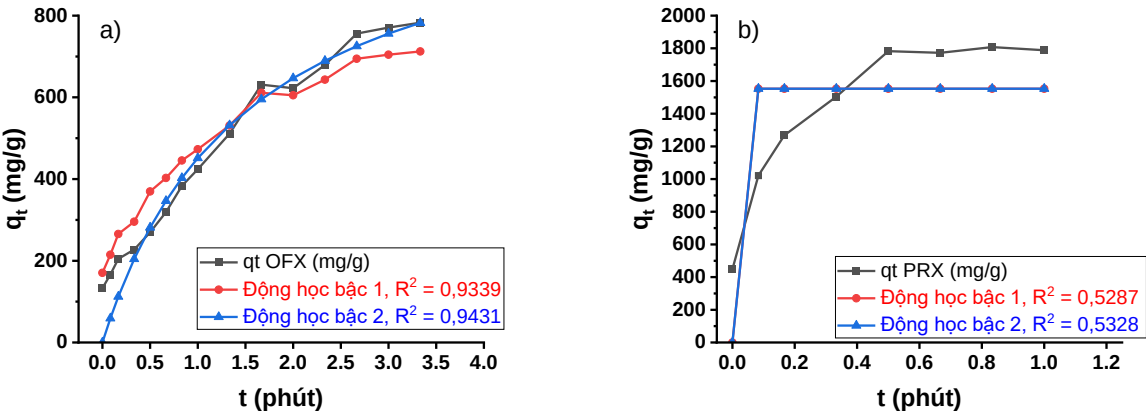
Dựa vào số liệu thực nghiệm giữa tín hiệu peak của chất kháng sinh và kháng viêm và thời gian hấp phụ làm giàu trên điện cực biến tính, phương trình biểu kiến bậc 1 (phương trình 3), phương trình biểu kiến bậc 2 (phương trình 4) và từ giá trị độ dốc và đoạn cắt giữa trục tung của

các đường tuyến tính sẽ tính được hằng số tốc độ phản ứng k_1 và k_2 .

Mức độ tuyến tính của các số liệu thực nghiệm so với mô hình được đánh giá bằng việc so sánh hệ số tin cậy R^2 (phương trình 5). Giá trị của các tham số động học và hệ số tương quan được trình bày trong Bảng 4.



Hình 4. Dung lượng hấp phụ của $MnO_2/ErGO$ đối với (a) CAP và (b) TNZ



Hình 5. Dung lượng hấp phụ của $AgNPs/MnO_2/ErGO$ đối với (a) OFX và (b) PRX

Bảng 4. Một số tham số phương trình động học biểu kiến hấp phụ chất kháng sinh và kháng viêm trên bề mặt điện cực biến tính

ĐỘNG HỌC BIỂU KIẾN BẬC 1			
Chất hấp phụ	k_1 (phút ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R^2
CAP	0,919	946,76	0,9948
TNZ	190,097	660,29	0
OFX	1,09.10 ⁻⁵	1,08.10 ⁶	0,9399
PRX	4440,66	1552,91	0,5287

ĐỘNG HỌC BIỂU KIẾN BẬC 2

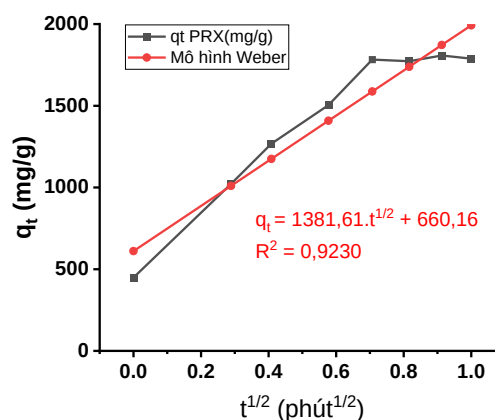
Chất hấp phụ	k_2 (g.mg ⁻¹ .phút ⁻¹)	q_e , cal (mg.g ⁻¹)	R^2
CAP	6.10^{-4}	1310,16	0,9950
TNZ	$3,5.10^{-4}$	1873,41	0,9695
OFX	6.10^{-4}	1140,93	0,9493
PRX	3.10^9	1552,91	0,5328

Đối với chất kháng sinh

Khi xét theo phương trình động học hấp phụ bậc nhất và bậc hai dạng phi tuyến, Bảng 4 cho thấy hai chất kháng sinh CAP và OFX có hệ số tin cậy khá lớn ($R^2 > 0,9$). Hơn nữa, nếu xét theo mô hình động học bậc 2 thì R^2 lớn hơn. Trong khi đó, TNZ chỉ tuân theo mô hình động học bậc 2. Ngoài ra, giá trị dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng q_e , tính theo mô hình động học biểu kiến bậc 2, dao động trong khoảng tương đối (từ 1140,93 đến 1873,41 mg.g⁻¹), trong khi kết quả này tính theo mô hình động học bậc 1 dao động trong khoảng lớn (từ $1,09.10^{-5}$ đến 440,66 phút⁻¹). Vì vậy, có thể cho rằng mô hình động học biểu kiến bậc 2 đối với quá trình hấp phụ chất kháng sinh CAP, TNZ và OFX phù hợp hơn so với mô hình biểu kiến bậc 1. Theo Wang [22], động học bậc 2 trên bề mặt điện cực tuân theo cơ chế ECE (Electrochemical – Chemical – Electrochemical), nghĩa là phản ứng hóa học xảy ra xen kẽ giữa quá trình trao đổi điện tử. Theo Peng [10] và Zhang [11], quá trình hấp phụ các chất kháng sinh lên bề mặt graphene liên quan đến diện tích bề mặt vật liệu do quá trình tương tác π - π . Khi diện tích bề mặt đủ lớn, số liên kết π trên bề mặt graphene gia tăng, qua đó tăng tương tác với số liên kết π trên vòng thơm của chất kháng sinh. Ngoài ra, còn có các quá trình hấp phụ khác là tương tác tĩnh điện cũng như liên kết hydrogen trong dung dịch và các nhóm chức chứa oxygen còn lại trên bề mặt rGO.

Đối với chất kháng viêm PRX

Xét theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 và bậc 2, PRX có hệ số tin cậy thấp ($R^2 \approx 0,5$). Trong khi đó, áp dụng tính toán theo mô hình động học Weber thì PRX cho quan hệ q_t với $t^{1/2}$ có hệ số tin cậy khá lớn ($R^2 = 0,9230$) (Hình 6).



Hình 6. Mô hình động học Weber của PRX

Kết quả trên Hình 6 cho thấy quá trình khuếch tán chiếm ưu thế trong giai đoạn khuếch tán – hấp phụ PRX trên bề mặt điện cực GC. Trong đó, giá trị C biểu thị độ dày của lớp ranh giới lỏng – rắn. $C = 660,16$ là khá lớn và cho biết quá trình khuếch tán bên ngoài quyết định [17]. Điều này được giải thích là do trước quá trình ghi dòng – thế, điện cực làm việc được quay (stripping) theo cơ chế cài đặt của máy. Trong quá trình này, PRX khuếch tán nhanh đến bề mặt điện cực và dòng tín hiệu I_{PA} (μA) gần như không đổi sau 30s. Kết quả này phù hợp với nghiên cứu mô hình động học khuếch tán PRX của Party [23]. Ngoài ra, Mohseni [12] cho rằng PRX khuếch tán

và thực hiện quá trình trao đổi điện tử trên điện cực GC biến tính bằng $\text{La}(\text{Fe}_{0,7}\text{Mn}_{0,3})_{0,9}\text{Pd}_{0,1}\text{O}_3/\text{GO}$.

Kết quả mô hình động học khuếch tán của các chất kháng sinh CAP, TNZ, OFX và kháng

viêm PRX sử dụng điện cực GC biến tính bằng vật liệu MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ được so sánh với các công bố trước đây (Bảng 5).

Bảng 5. So sánh mô hình động học khuếch tán – hấp phụ với các nghiên cứu khác

Vật liệu	Chất hấp phụ	Mô hình	$q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	TLTK
Than hoạt tính	CAP	Bậc 1	343,12	[8]
HA-c	LV	Khuếch tán	–	[17]
OL	PRX	Khuếch tán	–	[23]
rGO	Pb(II)	Bậc 2	58,04	[24]
GO-K-P	CIP	Bậc 2	408,16	[9]
N-rGO	SMZ	Lang-mur	574,71	[11]
	LV		561,80	
	CLI		1265,82	
	TET		662,25	
	PEN		917,43	
	CAP		662,25	
CNC-GO	BB7	Bậc 1	1943	[6]
GPS-BC	TET	Freund-lich	1911,8	[7]
MnO_2/ErGO	CAP	Bậc 2	1310,16	Nghiên cứu này
	TNZ		1873,41	
$\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$	OFX	Bậc 2	1140,93	Nghiên cứu này
	PRX	Khuếch tán	–	

CAP là chloramphenicol; PRX là piroxicam; LV là levofloxacin; CIP là ciprofloxacin; SMZ là sulfosulfamethoxazole; CLI là clindamycin; TET là tetracycline; PEN là penicillin; BB7 là Back blue 7; TNZ là tinidazole; OFX là ofloxacin.

4 Kết luận

Điện cực GC sử dụng vật liệu khử MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ làm tăng diện tích bề mặt hoạt động điện hóa ($A_{\text{MnO}_2/\text{ErGO}} = 0,079 \text{ cm}^2$, $A_{\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}} = 0,087 \text{ cm}^2$) gấp 10,5 lần so với điện cực GC biến tính bằng các vật liệu MnO_2/GO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}$ ($A_{\text{MnO}_2/\text{GO}} = 0,0075 \text{ cm}^2$, $A_{\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{GO}} = 0,0083 \text{ cm}^2$). Bên cạnh đó, điện cực GC sử dụng vật liệu MnO_2/ErGO và $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ có hệ số truyền tải điện tích khá nhỏ; R_{ct} lần lượt là 0,188 và 0,077 kΩ. Trong

nghiên cứu này, nhóm chất kháng sinh CAP, TNZ hấp phụ trên bề mặt điện cực MnO_2/ErGO -GC và OFX hấp phụ lên điện cực $\text{AgNPs}/\text{MnO}_2/\text{ErGO}$ -GC. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ xảy ra trong khoảng 3 phút và tuân theo mô hình động học biểu kiến bậc 2 với các giá trị dung lượng hấp phụ bão hòa lần lượt là 1310,16, 1873,41 và 1140,93 mg.g^{-1} . Riêng đối với chất kháng viêm PRX, quá trình khuếch tán bên ngoài lớp dung dịch – điện cực chiếm ưu thế trong quá trình khuếch tán – hấp phụ và quá trình khuếch tán xảy ra nhanh với thời gian dưới 30 s. Nghiên cứu này đã giải thích thêm về cơ chế của quá trình khuếch

tán – hấp phụ các chất kháng viêm và kháng sinh trên bề mặt điện cực biến tính.

Lời cảm ơn

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của trường Đại học Khoa học và Đại học Huế để thực hiện nghiên cứu này trong khuôn khổ đề tài cấp Đại học Huế, mã số DHH 2022-01-202.

Tài liệu tham khảo

1. Ji L, Liu F, Xu Z, Zheng S, Zhu D. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons. *Environ Sci Technol*. 2010;44(8):3116-22.
2. de Souza RM, Quesada HB, Cusioli LF, Fagundes-Klen MR, Bergamasco R. Adsorption of non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID) by agro-industrial by-product with chemical and thermal modification: Adsorption studies and mechanism. *Ind Crops Prod*. 2021;161:113200.
3. Hurtado-Sánchez MDC, Lozano VA, Rodríguez-Cáceres MI, Durán-Merás I, Escandar GM. Green analytical determination of emerging pollutants in environmental waters using excitation-emission photoinduced fluorescence data and multivariate calibration. *Talanta*. 2015;134:215-23.
4. Verma M, Tyagi I, Kumar V, Goel S, Vaya D, Kim H. Fabrication of GO-MnO₂ nanocomposite using hydrothermal process for cationic and anionic dyes adsorption: Kinetics, isotherm, and reusability. *J Environ Chem Eng*. 2021;9(5):106045.
5. Rohaizad A, Mohd Hir ZA, Kamal UAAM, Aspanut Z, Pam AA. Biosynthesis of silver nanoparticles using *Allium sativum* extract assisted by solar irradiation in a composite with graphene oxide as potent adsorbents. *Results Chem*. 2023;5:100731.
6. da Silva PMM, Camparotto NG, Figueiredo Neves T, Mastelaro VR, Nunes B, Siqueira Franco Picone C, et al. Instantaneous adsorption and synergic effect in simultaneous removal of complex dyes through nanocellulose/graphene oxide nanocomposites: Batch, fixed-bed experiments and mechanism. *Environ Nanotechnology, Monit Manag*. 2021;16:100584.
7. Liu S, Pan M, Feng Z, Qin Y, Wang Y, Tan L, et al. Ultra-high adsorption of tetracycline antibiotics on garlic skin-derived porous biomass carbon with high surface area. *New J Chem*. 2020;44(3):1097-106.
8. Lach J. Adsorption of chloramphenicol on commercial and modified activated carbons. *Water (Switzerland)*. 2019;11(6):1-17.
9. Huang X, Tian J, Li Y, Yin X, Wu W. Preparation of a Three-Dimensional Porous Graphene Oxide-Kaolinite-Poly(vinyl alcohol) Composite for Efficient Adsorption and Removal of Ciprofloxacin. *Langmuir*. 2020;36(37):10895-904.
10. Peng B, Chen L, Que C, Yang K, Deng F, Deng X, et al. Adsorption of Antibiotics on Graphene and Biochar in Aqueous Solutions Induced by π - π Interactions. *Sci Rep*. 2016;6(July):1-10.
11. Xue Zhang NW. Adsorption characteristics of N-rGO for multiple representative trace antibiotics in water. *J of Environmental Qual*. 2022;2022(51):1298-1309.
12. Mohseni SN, Majidi MR, Sohrabi H, Mahmoudi E, Caylak Delibas N, Niaei A. High-throughput screening of perovskite-based electrochemical sensor for determination of piroxicam via electrocatalytic oxidation in pharmaceutical and biomedical analysis. *Mater Chem Phys*. 2024;316:129100.
13. Marcano DC, Kosynkin D V, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Am Chem Soc Nano*. 2010;4(8):4806-14.
14. Vu Ho XA, Dao MU, Le TH, Chuong Nguyen TH, Nguyen Dinh MT, Nguyen QM, et al. Development of Electro-Reduced AgNPs/MnO₂/rGO Composite toward a Robust Sensor for the Simultaneous Determination of Piroxicam and Ofloxacin. *Ind Eng Chem Res*. 2023;62(11):4778-91.
15. Phong NH, Anh Vu HX, Van Hop N, Vu Quyen ND, Van Minh Hai H, Luyen ND, et al. Simultaneous determination of chloramphenicol and tinidazole by electrochemical analysis using MnO₂/electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *J Sci Adv Mater Devices*. 2023;100592.
16. Allen J. Bard LRF. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* 2nd Edition. Vol. 2, Annual Review of Materials Science. John Wiley & Sons; 2000.

17. Ciobanu G, Harja M. Studies on the sorption of levofloxacin from aqueous solutions onto nanohydroxyapatite. *Rev Roum Chim.* 2018;63(7-8):593-601.
18. Farzin L, Sadjadi S, Shamsipur M, Sheibani S. Electrochemical genosensor based on carbon nanotube/amine-ionic liquid functionalized reduced graphene oxide nanoplatfrom for detection of human papillomavirus (HPV16)-related head and neck cancer. *J Pharm Biomed Anal.* 2020;179:112989.
19. Velmurugan M, Karikalan N, Chen SM, Cheng YH, Karuppiiah C. Electrochemical preparation of activated graphene oxide for the simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *J Colloid Interface Sci.* 2017;500:54-62.
20. Li J, Shen H, Yu S, Zhang G, Ren C, Hu X, et al. Synthesis of a manganese dioxide nanorod-anchored graphene oxide composite for highly sensitive electrochemical sensing of dopamine. *Analyst.* 2020;145(9):3283-8.
21. Kong FY, Chen TT, Wang JY, Fang HL, Fan DH, Wang W. UV-assisted synthesis of tetrapods-like titanium nitride-reduced graphene oxide nanohybrids for electrochemical determination of chloramphenicol. *Sensors Actuators, B Chem.* 2016;225:298-304.
22. Wang J. *Analytical electrochemistry*, 3rd Ed; 2006.
23. Party P, Sümegi SS, Ambrus R. Formulation and investigation of nanosized piroxicam containing orodispersible lyophilisate. 2024;30-30.
24. Gao C, Dong Z, Hao X, Yao Y, Guo S. Preparation of Reduced Graphene Oxide Aerogel and Its Adsorption for Pb(II). *ACS Omega.* 2020;5(17):9903-11.