Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên; ISSN 1859–1388

Tập 127, Số 1B, 2018, Tr. 163–173; DOI: 10.26459/hueuni-jns.v127i1B.4988

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI ZIF-67 VÀ BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC THAN THỦY TINH ĐỂ XÁC ĐỊNH DOPAMINE VÀ PARACETAMOL

Nguyễn Thị Thanh Tú[1,2*], Nguyễn Hải Phong[1], Dương Thị Kim Chung[1], Trần Vĩnh Thiện[3], Nguyễn Đức Anh Vũ[1]

[1]Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Huế, Việt Nam
[2]Trung tâm Công nghệ Môi trường (ENTEC), 463 Phan Văn Trị, TP. HCM, Việt Nam
[3]Khoa địa chất và khoáng sản, Trường Đại học TN&MT, 236B Lê Văn Sỹ, TP. HCM, Việt Nam

Tóm tắt: Bài báo trình bày những kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu khung hữu cơ – kim loại ZIF-67 và ứng dụng biến tính điện cực để xác định đồng thời dopamine (DPA) và paracetamol (PRA). Vật liệu tổng hợp được xác định các đặc trưng bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD) và đẳng nhiệt nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ. Điện cực biến tính bằng vật liệu ZIF-67 được sử dụng để phát triển phương pháp volt-ampere hòa tan để xác định đồng thời paracetamol và dopamine. Các kết quả cho thấy kích thước và hình thái của tinh thể ZIF-67 thu được từ phương pháp vi sóng có khuynh hướng đồng nhất và đều với diện tích bề mặt riêng lớn (1935,07 m^2/g). Giới hạn phát hiện của phương pháp thấp đối với DPA (0,39 µM) và PRA (0,51 µM).

Từ khóa: ZIF-67, biến tính điện cực, điện cực than thủy tinh, dopamine, paracetamol

1 Đặt vấn đề

Paracetamol (PRA) được sử dụng rộng rãi như một loại thuốc giảm đau cho bệnh nhân để giảm đau đầu, đau lưng và cũng được sử dụng cho hạ sốt [17]. Dopamine (DPA) là một chất đóng vai trò quan trọng dẫn truyền thần kinh trong quá trình trao đổi chất [15]. Não người mất các tế bào thần kinh chứa DPA có thể dẫn đến một số bệnh tật nguy hiểm [2]. Việc sử dụng dopamine và paracetamol trên mức điều trị có thể gây ra các ảnh hưởng phụ bất lợi [3]. PRA và DPA ngày càng được sử dụng nhiều cho mục đích điều trị, nên việc kiểm soát chất lượng và xác định đồng thời DPA và PRA và là việc vô cùng cần thiết và có ý nghĩa quan trọng trong việc nghiên cứu, cũng như trong các vấn đề điều trị.

Cho đến nay, một số kỹ thuật đã được sử dụng để xác định đồng thời hay riêng lẻ DPA và PRA như đo quang phổ kế [13], HPLC [9], đo phổ khối lượng [6]. Tuy nhiên, những kỹ thuật này có chi phí cao, tốn nhiều thời gian và trong một số trường hợp, độ nhạy và độ chọn lọc thấp làm giới hạn ứng dụng. Ngược lại, những kỹ thuật điện hóa có một số ưu điểm do tính đơn giản, chi

** Liên hệ: ngthanhtusdn@gmail.com*

Nhận bài: 26–9–2018; Hoàn thành phản biện: 10–10–2018; Ngày nhận đăng: 31–10–2018

phí thấp, độ nhạy cao và xác định nhanh [7]. Sự phát triển những điện cực mới và ứng dụng phương pháp điện hóa để xác định những hợp chất hữu cơ (PRA, DPA, ascorbic acid, uric acid…) đã nhận được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trong những thập kỷ qua.

Vật liệu ZIF (zeolitic imidazole framework) là một kiểu cấu trúc của vật liệu MOF (metal organic framework) hình thành từ những ion kim loại với cầu nối imidazolate (IM). Vật liệu ZIF với độ bền hóa học và độ bền nhiệt cao [9] đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học. ZIF-67 là một trong những vật liệu ZIF hình thành với cầu nối là những anion 2-methylimidazolate (MIM) và những cation cobalt tạo thành cấu trúc sodalite. Phương pháp thông dụng nhất để tạo tinh thể ZIF là xử lý trong dung môi tại nhiệt độ cao (>100 °C) với các dung môi như methanol, N,N-dimethylformamide (DMF) hay N,N-diethylformamide (DEF). Gần đây, Qian và cộng sự đã công bố tổng hợp được tinh thể nano ZIF-67 bằng phương pháp thủy nhiệt [8], nhưng diện tích bề mặt riêng thấp và hình thái không đồng đều.

Trong những năm vừa qua, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu và đề xuất phương pháp vi sóng để tổng hợp nhiều loại vật liệu MOF bởi vì có nhiều ưu điểm như hiệu suất cao, thời gian tổng hợp ngắn và có thể kiểm soát được hình thái. Theo Minh và cs. [1], MOF-199 được tổng hợp bằng phương pháp vi sóng cho thấy những đặc tính bề mặt tốt hơn sử dụng phương pháp thủy nhiệt. Trong thời gian qua có nhiều nghiên cứu tổng hợp ZIF-67 với các phương pháp khác nhau. Tuy nhiên, cho đến nay, ít có nghiên cứu về việc sử dụng vi sóng để tổng hợp ZIF-67.

Những nghiên cứu gần đây cho thấy ZIF-67 được sử dụng như một chất tiềm năng để chế tạo cảm biến khí đối với formaldehyde ở nhiệt độ thấp [4]. Ngoài ra, ZIF-67 còn được sử dụng làm chất xúc tác điện hóa để nhận biết glutathione [10] và để để tạo vật liệu nano cobalt oxide trong ứng dụng điện hóa [16]. Tuy nhiên, cho đến nay vẫn chưa thấy nghiên cứu nhiều về ZIF-67 để biến tính điện cực than thủy tinh trong kỹ thuật volt-ampere hòa tan để xác định paracetamol và dopamine. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày phương pháp vi sóng để tổng hợp ZIF-67, khảo sát thời gian tác dụng của vi sóng đến hình thái và những đặc tính bề mặt của ZIF-67. Ngoài ra, ứng dụng ZIF-67 để biến tính điện cực than thủy tinh để xác định đồng thời PRA và DPA bằng phương pháp điện hóa cũng sẽ được nghiên cứu.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất và vật liệu

Cobalt nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, Deajung, Korea); 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$, Sigma-Aldrich, U.S.A) (Hmim); methanol (CH_3OH, Guang Zhou, Trung Quốc) và ethanol (C_2H_5OH, Guang Zhou, Trung Quốc).

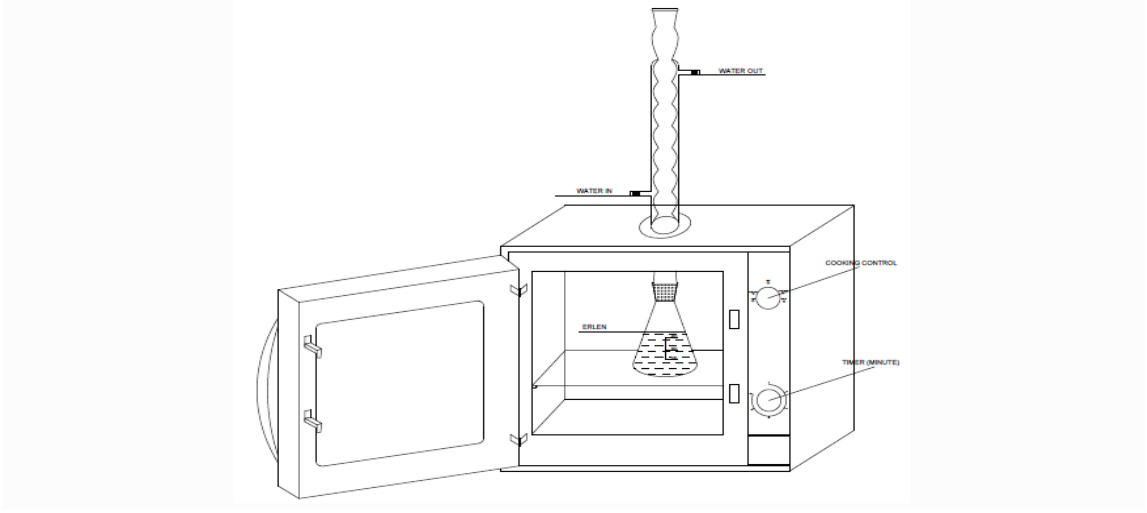
Dung dịch paracetamol và dopamine với nồng độ tương ứng 1×10^{-2} M được pha từ dạng khan từ chất chuẩn của Trung tâm Kiểm nghiệm Thuốc, Mỹ phẩm, Dược phẩm Thừa Thiên Huế với dung môi là nước; dung dịch được chuẩn bị mới trước mỗi lần đo.

Dung dịch đệm Britton-Robinson (Sigma-Aldrich, U.S.A) (B-R) được điều chế từ acid o-boric (H_3BO_3), o-photphoric (H_3PO_4, Guang zhou, Trung Quốc) và acetic acid (CH_3COOH, Guang zhou, Trung Quốc) với nồng độ mỗi acid là 0,5 M ([B-R] = 0,5 M), dùng dung dịch HCl và KOH để điều chỉnh pH.

2.2 Tổng hợp ZIF-67

ZIF-67 được tổng hợp theo Wanga [14] và Li và cs. [18]. Cân một lượng chính xác 2,328 gam $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ rồi hòa tan trong 100 mL CH_3OH và 2,624 gam 2-metylimidazol rồi hòa tan trong 100 mL CH_3OH. Cho hỗn hợp vào bình tam giác 250 mL khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 30 phút; cho mẫu vào bình Teflon đặt trong tủ sấy với nhiệt độ 100 °C trong thời gian 60 phút (phương pháp thủy nhiệt), sau đó li tâm hỗn hợp (5000 vòng/phút) trong thời gian 10 phút và rửa kết tủa 3 lần với ethanol. Sấy sản phẩm thu được qua đêm ở nhiệt độ 120 °C. Thực hiện thí nghiệm tương tự với lượng chất phản ứng như trên nhưng cho vào bình tam giác 250 mL và đặt trong thiết bị vi sóng (Hình 1). Mẫu được chiếu vi sóng trong 20, 40 và 60 phút.

Vật liệu được đặc trưng bằng các phương pháp: hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ (ASAP 2020/Surface area and Porosimetry system)



Hình 1. Thiết bị vi sóng

2.3 Biến tính điện cực

Thiết bị phân tích điện hóa CPA-HH5 được sử dụng để thí nghiệm điện hóa. Tất cả các phép đo được tiến hành trong hệ với ba điện cực: điện cực đĩa than thủy tinh biến tính là điện cực làm việc, Ag/AgCl/3 M KCl là điện cực so sánh và một sợi dây platium là điện cực bổ trợ.

Chuẩn bị điện cực làm việc: điện cực đĩa than thủy tinh (GCE) với đường kính 2,8 ± 0,1 mm được mài bóng với bột Al_2O_3 chuyên dụng có kích thước hạt (0,05 μm). Ngâm điện cực biến tính trong dung dịch HNO_3 2 M, sau đó rửa bằng ethanol, nước cất 2 lần và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Tiến hành biến tính điện cực GCE: Phân tán ZIF-67 vào dung môi nghiên cứu (với nồng độ 2,0 mg/mL), siêu âm trong 1 giờ thu được dung dịch A. Nhỏ từng giọt 2,5 μL dung dịch A lên bề mặt GCE sao cho dung dịch phủ đều bề mặt điện cực. Để dung môi bay hơi ở nhiệt độ phòng trong 2–3 phút. Sau đó sấy nhẹ bề mặt điện cực trong 1 phút.

2.4 Đo dòng đỉnh

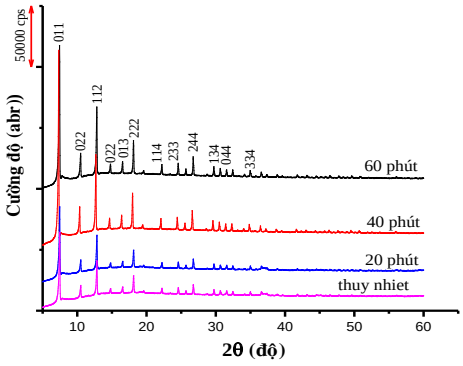
Sử dụng phương pháp volt-ampere vòng (CV) để khảo sát đặc tính điện hóa của các loại điện cực khác nhau. Tiến hành quét thế đi từ (–) sang (+) với thế bắt đầu –200 mV đến +1200 mV và quét theo chiều ngược lại (+) sang (–) trên từng loại điện cực: điện cực than thủy tinh (GCE); điện cực biến tính với ZIF-67 chưa hoạt hóa ((N)ZIF-67/GCE) và điện cực biến tính với ZIF-67 đã hoạt hóa ((A)ZIF-67/GCE) (hoạt hóa trong dung dịch NaOH 0,1 M, thời gian 30 phút). Các tín hiệu đo được thông qua tín cường độ dòng đỉnh (I_P).

Kết hợp phương pháp volt-ampere hòa tan anot (ASV) dùng kĩ thuật xung vi phân (DP) để xác định PRA và DPA trên điện cực biến tính.

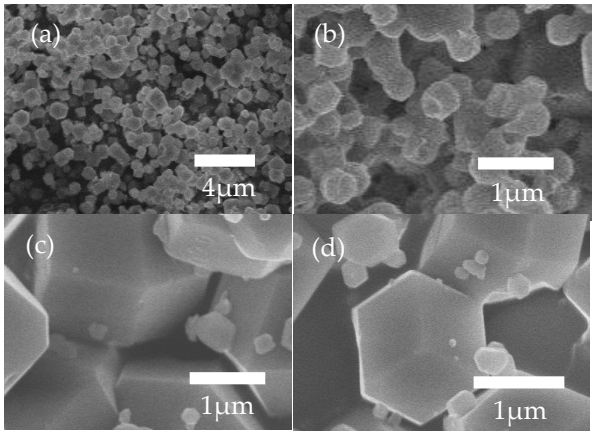
3 Kết quả và thảo luận

3.1 Tổng hợp ZIF-67

Giản đồ XRD cho thấy những mẫu ZIF-67 tổng hợp bằng phương pháp vi sóng có độ kết tinh cao hơn nhiều so với mẫu ZIF-67 tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thể hiện qua các peak nhiễu xạ với cường độ cao và sắc nét (Hình 2). Cường độ nhiễu xạ đặc trưng tăng mạnh ở thời gian vi sóng 40 phút sau đó giảm nhẹ. Thời gian chiếu vi sóng khác nhau cũng ảnh hưởng đáng kể đến kích thước hạt (Hình 3). Mẫu ZIF-67 thủy nhiệt thu được có kích thước khoảng 50–300 nm, các hạt có khuynh hướng kết tụ và có bề mặt tinh thể không rõ ràng. Khi chiếu vi sóng trong thời gian 40–60 phút, các mặt đa diện của các hạt được quan sát rất rõ ràng, trong đó những tinh thể nhỏ hơn bị tiêu hủy để hình thành những tinh thể lớn hơn, bao gồm các hạt phân tán cao hơn và phát triển kích thước đồng đều hơn lên đến 1000 nm.



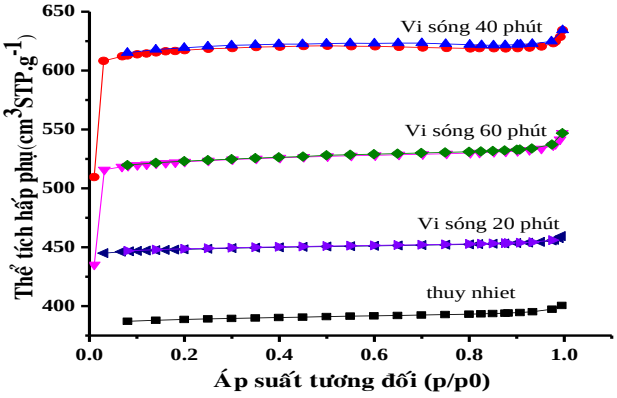
Hình 2. Giản đồ XRD của ZIF-67 ở các thời gian chiếu vi sóng.



Hình 3. Ảnh SEM của ZIF-67 tổng hợp bằng phương pháp: (a) thủy nhiệt, và vi sóng (b) 20 phút, (c) 40 phút và (d) 60 phút.

Hiệu suất tổng hợp của ZIF-67 được tính toán thông qua tỉ lệ ZIF-67 nhận được theo công thức $Co(HIM)_2$ do Li và cs. đề xuất [18]. Điều đáng chú ý là hiệu suất tạo thành ZIF-67 cũng tăng tuyến tính rất nhanh theo thời gian chiếu vi sóng. Hiệu suất hình thành ZIF-67 như sau: mẫu thủy nhiệt không chiếu vi sóng 50,4%, chiếu vi sóng 20 phút 85,7%, 40 phút 95,0%; sau đó tăng chậm ở 60 phút 95,3%.

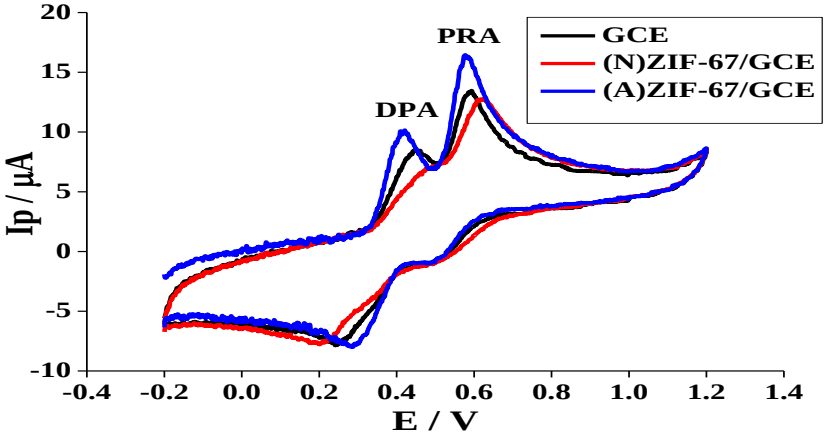
Tính chất xốp của ZIF-67 được nghiên cứu qua đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ (Hình 4). Đường cong đẳng nhiệt thuộc loại I theo phân loại của IUPAC đặc trưng cho vật liệu vi xốp. Diện tích bề mặt riêng tính theo mô hình BET có khuynh hướng tăng theo thời gian chiếu vi sóng, sau đó giảm nhẹ khi kéo dài thời gian vi sóng. Kết quả thực tế cho thấy diện tích bề mặt riêng của mẫu ZIF-67 thủy nhiệt và 20, 40 và 60 phút chiếu vi sóng tương ứng là 1051,54; 1388,78; 1935,07 và 1637,32 m^2/g. Diện tích bề mặt riêng tổng hợp theo phương pháp vi sóng lớn hơn nhiều so với diện tích của ZIF-67 trước đây do Li và cs. tổng hợp [18].



Hình 4. Đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ của ZIF-67.

3.2 Ảnh hưởng của các loại điện cực

Đặc tính điện hóa của các điện cực khác nhau ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu dòng đỉnh. Ảnh hưởng của điện cực được khảo sát bằng phương pháp volt-ampere hòa tan (CV). Hình 5 cho thấy điện cực GCE cho tín hiệu cường độ dòng đỉnh của DPA và PRA. Tuy nhiên, khi phủ vật liệu ZIF-67 không hoạt hóa lên bề mặt điện cực thì tín hiệu của DPA không rõ ràng; điều này chứng tỏ vật liệu chứa oxit cobalt (ZIF) có tính dẫn điện kém. Vì vậy, theo Wang và cs. [14], vật liệu ZIF-67 phải được hoạt hóa trong dung dịch NaOH trước khi ứng dụng vào phân tích. Sau hoạt hóa, tín hiệu dòng đỉnh của DPA và PRA khá rõ ràng khi sử dụng điện cực (A)ZIF-67/GCE và đồng thời khoảng cách đỉnh peak lớn hơn so với trường hợp sử dụng điện cực GCE và (N)ZIF-67/GCE. Điều này tạo thuận lợi cho quá trình phân tích đồng thời hai chất phân tích.



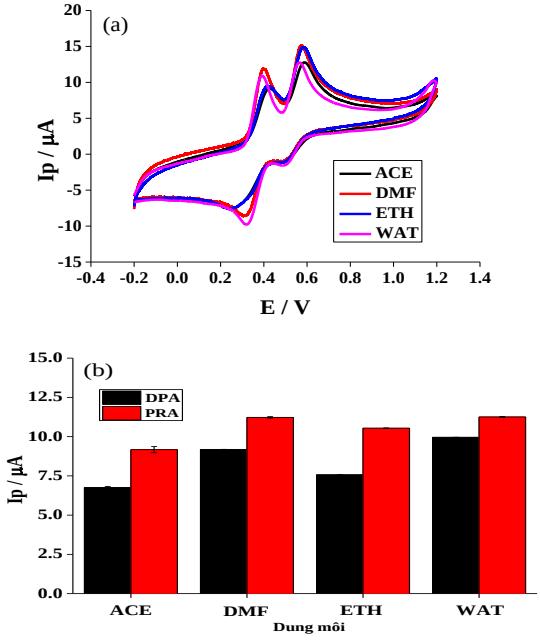
Hình 5. Các đường volt-ampere vòng (CV) của các loại điện cực khác nhau.

3.3 Ảnh hưởng của dung môi phân tán

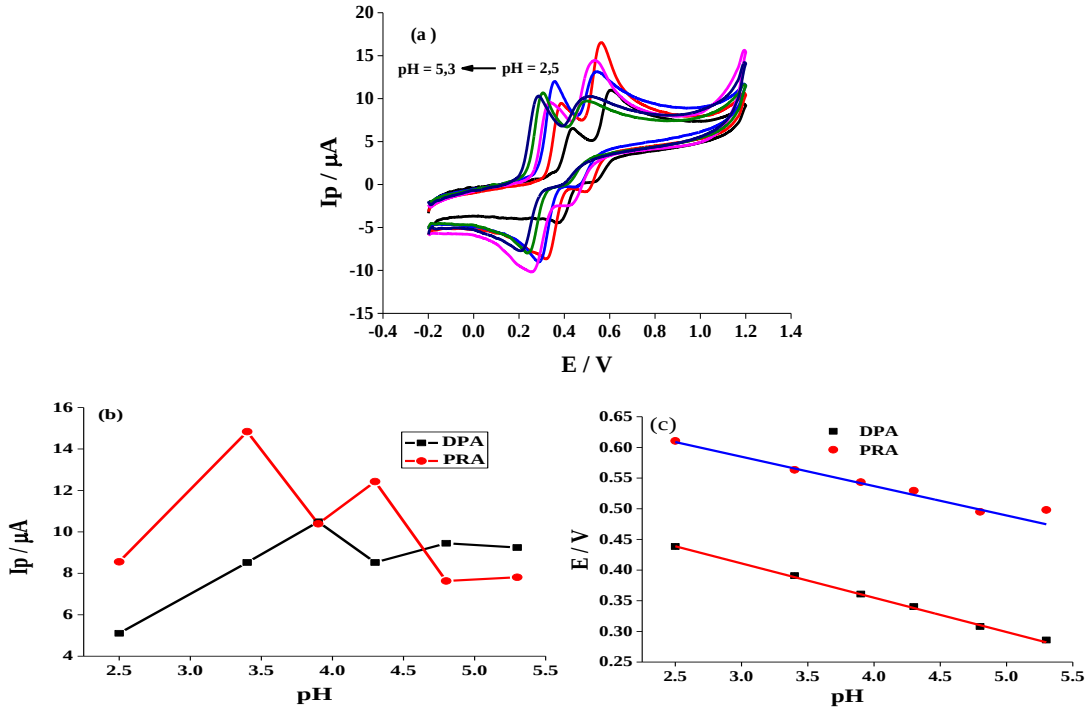
Dung môi phân tán ZIF-6 cũng ảnh hưởng đáng kể lên tín hiệu thế dòng đỉnh. Bốn dung môi gồm ethanol, acetone, dimethylformamide và nước được sử dụng để biến tính điện cực bằng vật liệu (A)ZIF-67, sử dụng kĩ thuật nhỏ dung dịch chứa vật liệu phân tán trong các dung môi khác nhau (nồng độ 2 mg/mL) lên bề mặt điện cực nền than thủy tinh. Kết quả trên Hình 6 cho thấy tất cả bốn dung môi khảo sát đều cho tín hiệu dòng đỉnh của DPA và PRA rõ ràng. Tuy nhiên, ethanol và acetone cho tín hiệu thấp hơn dimethylformamide và nước.

3.4 Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH lên cường độ dòng đỉnh của DPA và PRA được khảo sát trong khoảng 2,5–5,3 với dung dịch đệm Britton-Robinson (BR). Sử dụng phương pháp volt-ampere vòng để xác định ảnh hưởng của pH và tỉ lệ điện tử và proton lên hoạt động của điện cực ZIF-67/GCE. Kết quả trên Hình 7 cho thấy cường độ dòng của PRA có khuynh hướng tăng trong khoảng pH từ 2,5 đến 3,4 và thay đổi không theo quy luật cho đến pH đạt 5,3. Trong khi đó, đối với DPA, cường độ dòng tăng trong khoảng pH từ 2,5 đến 3,9. Do đó chọn pH = 3,4 là phù hợp đối với cả PRA và DPA cho các thí nghiệm sau.



Hình 6. (a) Các đường volt-ampere vòng của các loại dung môi; (b) Cường độ dòng đỉnh của DPA và PRA với các loại dung môi khác nhau.



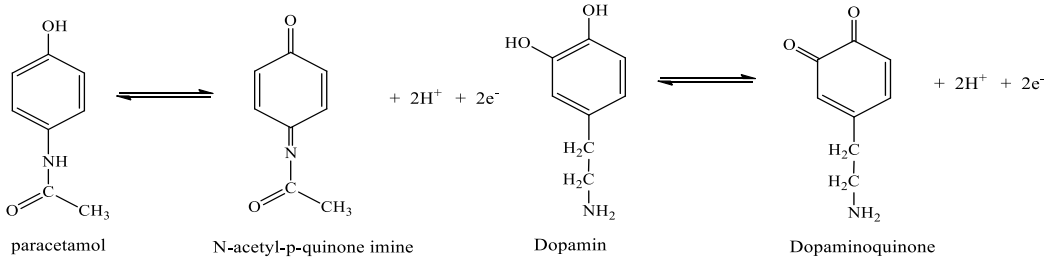
Hình 7. (a) Các đường CV và sự biến động cường độ dòng đỉnh; (b) cường độ dòng đỉnh của DPA và PRA tại các pH khác nhau; (c) các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa E_P và pH.

Thế đỉnh (E_P) hay thế oxy hóa khử hình thành phụ thuộc vào pH. Thế đỉnh của DPA và PRA giảm chuyển về phía ít dương hơn khi pH tăng. Điều này chứng tỏ có sự liên quan giữa proton và phản ứng oxy hóa khử. Trong khoảng pH từ 2,5 đến 5,3, thế đỉnh $E_{p,PRA}$ và $E_{p,DPA}$ có mối tương quan tuyến tính với pH. Các phương trình hồi quy tuyến tính được thể hiện qua phương trình (1) và (2).

$$E_{P,PRA} = (0{,}728 \pm 0{,}012) + (-0{,}0479 \pm 0{,}0031) \cdot \text{pH};\ r = 0{,}992 \quad (1)$$

$$E_{P,DPA} = (0{,}579 \pm 0{,}006) + (-0{,}0559 \pm 0{,}0014) \cdot \text{pH};\ r = 0{,}999 \quad (2)$$

Giá trị 0,0479 (V/pH) đối với PRA và 0,0559 (V/pH) đối với DPA là gần với giá trị lý thuyết 0,059 (V/pH) chứng tỏ sự oxy hóa PRA và DPA có số điện tử và số proton trao đổi là bằng nhau. Theo Indra Noviandri, J. Qian và cs [7,8], số điện tử và số proton trao đổi bằng 2 và phản ứng oxy hóa xảy ra ở điện cực là



3.5 Độ tin cậy của phương pháp

Đánh giá độ tin cậy của phương pháp là hết sức cần thiết để khẳng định sự thành công của phép đo. Các đại lượng thống kê như độ lặp lại, khoảng tuyến tính, độ nhạy, giới hạn phát hiện (LOD) được sử dụng để đánh giá.

Thí nghiệm được tiến hành để xác định hỗn hợp DPA và PRA bằng cách đo DP-ASV ở các nồng độ khác nhau: C_{PRA} = 3.10^{-4} M, C_{DPA} = 6.10^{-4} M; C_{PRA} = 10^{-4} M, C_{DPA} = 2.10^{-4} M và C_{PRA} = 2.10^{-5} M, C_{DPA} = 4.10^{-5} M.

Tiến hành 9 lần đo lặp lại bằng phương pháp thêm chuẩn. Kết quả độ lệch chuẩn tương đối (*RSD*) thu được là 0,66% và 0,19% tương ứng với nồng độ C_{PRA} = 3 · 10^{-4} M, C_{DPA} = 6 · 10^{-4} M; 4,36% và 1,46% cho C_{PRA} = 2 · 10^{-5} M, C_{DPA} = 4 · 10^{-5} M; 3,81% và 0.79% cho C_{PRA} = 1 · 10^{-5} M, C_{DPA} = 1 · 10^{-4}. Các giá trị *RSD* thấp hơn ½ $RSD_{Horwitz\ predicted}$. Như vậy, *RSD* có giá trị phù hợp với phép đo và vì thế ZIF-67-GCE có thể được sử dụng để xác định PRA và DPA trong khoảng nồng độ thấp và nồng độ cao.

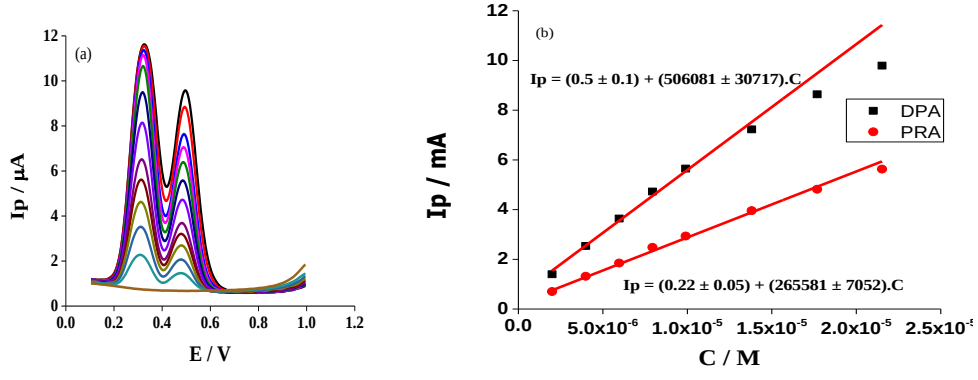
Để xác định khoảng tuyến tính, tiến hành xác định đồng thời PRA và DPA trong khoảng nồng độ của PRA từ 2 · 10^{-5} M đến 4,5 · 10^{-4} M và của DPA từ 4 · 10^{-6} M đến 8,5 · 10^{-6} M.

Kết quả trên Hình 7 cho thấy ở các khoảng nồng độ của DPA và PRA đều có giá trị hệ số tương quan lớn *r* (0,995–0,997). Điều này cho thấy giữa cường độ dòng đỉnh và nồng độ của các chất phân tích có mối tương quan rất chặt chẽ. Phương trình hối qui tuyến tính là

$$I_{p,DPA} = 0{,}5 + 506081 \cdot C_{DPA}\ ;\ r = 0{,}995,\ p < 0{,}001$$

$$I_{p,PRA} = 0{,}22 + 265581 \cdot C_{PRA}\ ;\ r = 0{,}997,\ p < 0{,}001$$

Trong khoảng nồng độ từ 2,5 · 10^{-6} M đến 3 · 10^{-4} M, giới hạn phát hiện của DPA là 0,39 µM và của PRA là 0,51 µM. So với kết quả nghiên cứu trước đây [5, 12], LOD của DPA và PRA thấp hơn so với các phương pháp điện hóa khác. Điều này cho thấy ZIF-67 là vật liệu biến tính điện cực hiệu quả cho việc xác định DPA và PRA.



Hình 8. (a) Các đường DP-ASV khi thêm chuẩn đồng thời DPA và PRA; (b) Đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa $I_{p,DA}$ và C_{DPA}, $I_{p,PRA}$ và C_{PRA} được thêm đồng thời.

4 Kết luận

Tìm được các điều kiện để tổng hợp ZIF-67 bằng phương pháp vi sóng. Các kết quả cho thấy phương pháp vi sóng có nhiều ưu điểm hơn so với phương pháp thủy nhiệt thông thường như hiệu suất tổng hợp cao hơn, thời gian tổng hợp ngắn hơn, vật liệu có hình thái đồng nhất, có tính chất xốp tốt, độ kết tinh cao và diện tích bề mặt riêng lớn (1935,07 m^2/g).

Vật liệu ZIF-67 là tác nhân biến tính rất hiệu quả cho điện cực GCE để phân tích đồng thời paracetamol và dopamine, cho kết quả độ nhạy cao và giới hạn phát hiện thấp (PAR 0,51 μM; DPA 0,39 μM). Điều này bước đầu cho thấy phương pháp có triển vọng để mở rộng phạm vi ứng dụng đối với phương pháp phân tích điện hóa trong phân tích các hợp chất hữu cơ.

Tài liệu tham khảo

1. Trần Thanh Minh, Nguyễn Hải Phong (2018), Microwave synthesis and voltammetric simultaneous determination of paracetamol and caffeine using an MOF-199-based electrode, *Journal of Material Science* 53(4), 2453–2471.
2. A.T. Vilian, M. Rajkumar (2014), In situ electrochemical synthesis of highly loaded zirconium anoparticles decorated reduced graphene oxide for the selectivedetermination of dopamine and paracetamol in presence of ascorbicacid, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 115, 295–301.
3. C. J. Locke, S. A. Fox, G. A. Caldwell, Acetaminophen attenuates dopamine neuron degeneration in animal models of Parkinson's disease, *Neuroscience Letters* 439, 129–133.
4. E. X. Chen, H. Yang, and J. Zhang (2014), Zeolitic imidazolate framework as formaldehyde gas sensor, Inorganic chemistry 53(11), 5411–5413.
5. G.P. Keeley, N. McEvoy, H. Nolan, S. Kumar, E. Rezvani, M. Holzinger, S. Cosnier and G.S. Duesberg (2012), Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol based on thin pyrolytic carbon films**,** *Anal. Methods*, 4, 2048.
6. H. C. Curtius, M. Wolfensberger, B. Steinmann (1974), *Mass fragmentography of dopamine and 6-hydroxydopamine*: Application to the determination of dopamine in human brain biopsies from the caudate nucleus, *Journal of Chromatography*, 99, 529–540.
7. Indra Noviandri, Rien Rakhmana (2012), Carbon Paste Electrode Modified with Carbon Nanotubes and Poly (3-Aminophenol) for Voltammetric Determination of Paracetamol, *Int. J. Electrochem. Sci*. 7, 4479 – 4487.
8. J. Qian, F. Sun, L, Qin (2012), Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals, *Materials Letters* 82, 220–223.
9. J. M. Wilson, J. T. Slattery (1982), Analysis of acetaminophen metabolites in urine by high-performance liquid chromatography with UV and amperometric detection, *Journal of Chromatography* 227 (2), 453–462.
10. J. Zhao, C. Wei, and H. Pang (2015), Zeolitic Imidazolate Framework-67 Rhombic Dodecahedral Microcrystals with Porous {110} Facets as a New Electrocatalyst for Sensing Glutathione, *Particle & Particle Systems Characterization* 32(4), 429–433.
11. K. S. Park, Z. Ni, and O. M. Yaghi (2006), Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *PNAS 103* (27) 10186–10191.

12. L. Zcan, S. Yu (2007), Determination of paracetamol based on electropolymerized-molecularly imprinted polypyrrole modified pencil graphite electrode, *Sensors and Actuators* B 127, 362–369.
13. M. Mami´nski, M. Olejniczak, M. Chudy (2005), Spectrophotometric determination of dopamine in microliter scale using microfluidic system based on polymeric technology, *Analytica Chimica Acta* 540, 153–157.
14. M. Wanga, X. Jiangb, J. Liua, H. Guoa, C. Liua (2015), Highly sensitive H_2O_2 sensor based on Co_3O_4 hollow sphere prepared via a template-free method, *Electrochimica Acta* 182, 613–620.
15. R. M. Wightman, L. J. May, and A. C. Michael (1998), Detection of dopamine dynamics in the brain, *Analytical chemistry* 60(13).
16. R. Wu, K. Zhou and et al (2014), Zeolitic Imidazolate Framework 67-Derived High Symmetric Porous Co_3O_4 Hollow Dodecahedra with Highly Enhanced Lithium Storage Capability, *Small* 10(10), 1932–1938.
17. V. Rodenas, M.S Garcı´a, C. Sa´nchez-Pedren˜o, M.I. Albero (2000), Simultaneous determination of propacetamol and paracetamol by derivative spectrophotometry, *Talanta* 52, 517–523.
18. Y. Li, K. Zhou, M. He, J. Yao (2016), Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials* 234, 287–292.

SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORK MATERIAL ZIF-67 AND MODIFICATION OF GLASSY CARBON ELECTRODE TO QUANTIFY DOPAMINE AND PARACETAMOL

Nguyễn Thị Thanh Tú[1,2]*, Nguyễn Hải Phong[1], Dương Thị Kim Chung[1], Trần Vĩnh Thiện[3], Nguyễn Đức Anh Vũ[1]

[1] Trường Đại Học Khoa Học, Đại Học Huế, 77 Nguyễn Huệ, TP. Huế
[2] Trung Tâm Công Nghệ Môi Trường (ENTEC), 463 Phan Văn Trị, TP.HCM
[3] Khoa địa chất và khoáng sản, Trường Đại Học TN&MT, 236B Lê Văn Sỹ, TP. HCM

Abstract: In this study, we present the results of the synthesis of the metal-organic framework material ZIF-67 and its application to modify an electrode for the simultaneous voltammetric determination of dopamine and paracetamol. The obtained materials were characterized using scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and nitrogen adsorption/desorption isotherm. The ZIF-67 modified electrode was used to develop an electroanalytical method that can be used to simultaneously quantify dopamine and paracetamol. The results show that under microwave irradiation, the size and morphology of ZIF-67 crystals tend to be more uniform and regular with a high surface area (1935.07 m^2/g). The limit of detection of the method for DPA and PRA is 0.39 μM and 0.51 μM, respectively.

Keywords: ZIF-67, glassy carbon electrode, modified electrode, dopamine, paracetamol