

KHỬ VẬT LIỆU α -MnO₂/GO BẰNG ĐIỆN HOÁ VÀ ỨNG DỤNG VẬT LIỆU KHỬ VÀO PHÂN TÍCH MẪU THUỐC MỠ TRA MẮT

Hồ Xuân Anh Vũ^{1*}, Nguyễn Văn Tuấn Vũ^{1,2}, Lê Trung Hiếu¹, Võ Châu Ngọc Anh^{1,3}, Nguyễn Hải Phong¹, Hoàng Dương Thụy Đan⁴

¹ Khoa Hoá Học, Đại học Khoa học, Đại học Huế, Việt Nam

² Trường THPT Tràng Bàng, Tây Ninh, Việt Nam

³ Khoa Cơ bản, Đại học Y – Dược, Đại học Huế, Việt Nam

⁴ Trung tâm Kiểm nghiệm thuốc, mỹ phẩm, thực phẩm Thừa Thiên Huế, Việt Nam

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

(Ngày nhận bài: 01-07-2023; Hoàn thành phản biện: 01-08-2023; Ngày chấp nhận đăng: 09-08-2023)

Tóm tắt. Mangan dioxit (MnO₂) được tổng hợp trực tiếp trên nền graphen oxit (GO). Chúng tôi nghiên cứu quá trình khử điện hoá vật liệu α -MnO₂/GO bằng hai kỹ thuật chính là von-ampe vòng (CV) và điện thế thời gian (i-T). Các mẫu vật liệu được đặc trưng bằng phổ FT-IR, phổ Raman, diện tích bề mặt và phân tích tổng trở điện hoá. Cấu trúc α -MnO₂ được xác định thông qua phổ FT-IR và phổ Raman tại các bước sóng kích thích dao động 507 và 642,5 cm⁻¹. Vật liệu khử α -MnO₂/ErGO_{CV} và α -MnO₂/ErGO_{i-T} có tổng trở điện hoá thấp (0,188 và 0,147 k Ω) và diện tích bề mặt lớn gấp 1,7 lần so với vật liệu α -MnO₂/GO. Các tính ưu việt của vật liệu composite α -MnO₂/ErGO thúc đẩy khả năng chuyển điện tử và tăng cường hoạt tính xúc tác điện hoá của sensor oxy hoá khử trên bề mặt của điện cực đã được biến tính. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp, phương pháp LS-AdCSV sử dụng điện cực biến tính α -MnO₂/ErGO có thể áp dụng để phân tích đồng thời chloramphenicol và tinidazole. Hàm lượng chloramphenicol trong thuốc mỡ tra mắt xác định trên điện cực này có giá trị đúng với số liệu ghi trên nhãn.

Từ khóa: α -MnO₂/ErGO, điện thế thời gian, chloramphenicol, tinidazole, thuốc mỡ tra mắt

Electrochemically reducing α -MnO₂/GO material and its application to analysing eye ointment

Ho Xuan Anh Vu^{1*}, Nguyen Van Tuan Vu^{1,2}, Le Trung Hieu¹, Vo Chau Ngoc Anh^{1,3}, Nguyen Hai Phong¹, Hoang Duong Thuy Dan⁴

¹ Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University, Vietnam

² Trang Bang High School, Tay Ninh, Vietnam

³ Faculty of Basic Science, University of Medicine and Pharmacy, Hue University, Vietnam

⁴ Drug, cosmetic and food quality control center of Thua Thien Hue province, Vietnam

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

(Received: 01 July 2023; Revised: 01 August 2023; Accepted: 09 August 2023)

Abstract. Manganese dioxide (MnO₂) was directly synthesized on a graphene oxide (GO) substrate. The electrochemical reduction process of α -MnO₂/GO was investigated by using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (i-T) techniques. The obtained materials were studied by using FT-IR

spectroscopy, Raman spectroscopy, surface area analysis, and electrochemical impedance spectroscopy. The α -MnO₂ structure was determined through FT-IR spectroscopy and Raman spectroscopy spectra at 507 and 642.5 cm⁻¹. The α -MnO₂/ErGO_{CV} and α -MnO₂/ErGO_{i-T} reduction materials exhibit low electrochemical impedance (0,188 and 0,147 k Ω) and a large surface area of 1.7 times greater than that of α -MnO₂/GO), indicating the superior properties of the α -MnO₂/ErGO composite material. These properties facilitate electron transfer and enhance the electrocatalytic activity of the sensor on the modified electrode surface. The LS-AdCSV method utilizing the α -MnO₂/ErGO electrode can be employed for the simultaneous analysis of chloramphenicol and tinidazole. The chloramphenicol content in eye ointment determined with the proposed method agrees well with the labelled value.

Keywords: α -MnO₂/ErGO, chronoamperometry, chloramphenicol, tinidazole, eye ointment

1 Mở đầu

Với cấu trúc lớp và sự phong phú của các nhóm chức oxy (ether, epoxy, hydroxyl, carbonyl và carboxyl) [1], vật liệu trên nền graphene oxide (GO) có những đặc điểm mong muốn, như tính linh động cao của chất mang bên trong, độ dẫn nhiệt rất tốt và độ bền cơ học cao. Sự có mặt của các nhóm oxy hoá trong cấu trúc của GO có nhiều lợi thế hơn so với graphene, như khả năng hoà tan cao hơn, dễ tổng hợp và tiềm năng chức năng hoá bề mặt trong vật liệu nanocomposite. Graphene oxide có tiềm năng to lớn cùng với các tác nhân nano khác nhau như kim loại và oxide kim loại như đặc tính xúc tác quang, điện tử và sensor điện hoá nhạy với các mẫu khác nhau [2, 3].

Tuy nhiên, vật liệu nền GO có tính dẫn điện kém, nên quá trình trao đổi điện tử của các chất phân tích trên bề mặt vật liệu GO bị hạn chế và do đó cần thiết phải tiến hành quá trình loại bỏ một số nhóm chức chứa oxy trên bề mặt của GO.

Quá trình khử có thể được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau như khử bằng hoá học, khử bằng nhiệt [4] và khử bằng điện hoá. Sản phẩm của quá trình khử được gọi là graphene oxide dạng khử (reduced graphene oxide – rGO), và sản phẩm khử của quá trình điện hoá được gọi là ErGO (Electrochemically reduced graphene oxide). Trong đó, một số tác giả khử vật liệu nền GO thành ErGO bằng kỹ thuật von – ampe vòng (CV) như Wang và cs. (CV: 0 đến -1,7 V) [5], Rocha

và cs. (CV: 0 đến -1,7 V) [6] và Xu và cs. (CV: +0,6 đến -1,6 V) [7].

Bên cạnh đó, kỹ thuật khử vật liệu GO bằng điện thế thời gian (amperometry – iT) bằng cách áp một thế “âm” trong một khoảng thời gian xác định (*t*) và ghi dòng biến thiên theo thời gian [8-10].

MnO₂ là một trong các oxide kim loại chuyển tiếp với tính chất điện hoá ưu việt và đã được ứng dụng trong lĩnh vực chất xúc tác quang, chất diệt khuẩn, oxide nhân tạo, điện cực pin điện hoá và siêu tụ điện [11]. MnO₂, với nhiều hình thái khác nhau, đã thu hút sự quan tâm đối với các ứng dụng xúc tác và hiệu quả cao trong quá trình oxy hoá xúc tác các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Tuy nhiên, MnO₂ có khả năng dẫn điện tử kém và diện tích bề mặt nhỏ. Khi kết hợp với MnO₂, các tấm nano GO giúp tăng cường diện tích bề mặt hoạt động điện hoá của MnO₂ và cải thiện hoạt động xúc tác [12].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp vật liệu GO theo phương pháp Hummer cải tiến và tổng hợp α -MnO₂ trên nền GO. Các mẫu được đã được đặc trưng về cấu trúc thông qua kỹ thuật FT-IR, Raman. Khử điện hoá bằng kỹ thuật CV và i-T. Biến tính vật liệu α -MnO₂/ErGO lên điện cực làm sensor để xác định chloramphenicol trong mẫu thuốc mỡ tra mắt.

2 Thực nghiệm

2.1 Hoá chất và thiết bị

Các hoá chất được sử dụng là hoá chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm bột graphite (<20 μm), 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% và đệm Britton-Robinson (BR). 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) và tinidazole (TNZ, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ 100%, Số lô: QT 095 070322) do Viện kiểm nghiệm thành phố Hồ Chí Minh cung cấp. Mẫu thuốc mỡ tra mắt Mediclophencid-H chứa thành phần chloramphenicol 40 mg/tuýp là sản phẩm của công ty Cổ phần Dược Medipharco (NSX: 23/08/2021, HSD: 21/08/2024).

Cấu trúc và thành phần hoá học của vật liệu được xác định bằng các phương pháp phân tích các nhóm chức và liên kết hoá học; chứng minh vật liệu dạng khử bằng phổ FT-IR mẫu rắn bằng cách ép viên với KBr, tỉ lệ 1 mg mẫu 1 mg KBr; các viên được tạo ra dưới lực ép khoảng 10.000 N/m^2 và được ghi trên máy IRAffinity-1S. Phổ Raman được ghi trên kính hiển vi Raman XPLOTRATMPLUS, Horiba, với bước sóng của laser diode là 785 nm. Tổng trở EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) của vật liệu được đo trên máy Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Thụy Sĩ), với hệ ba điện cực (WE, CE: Pt, RE: Ag/AgCl/KCl 3 M) trong hệ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ $C_M = 5$ mM.

Phương pháp von-ampe vòng (Cyclic Voltammetry – CV) và điện thế thời gian (amperometry – iT) được sử dụng để khử và phân tích định tính và liner scane (LS-AdCSV) để nghiên cứu định lượng CAP. Máy phân tích điện hoá 797 VA computrace và CPA HH5 (Việt nam) với hệ ba điện cực: điện cực làm việc $\text{MnO}_2/\text{ErGO}/\text{Naf-GCE}$, điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và điện cực đối platin.

2.2 Tổng hợp và khử vật liệu

Tổng hợp vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$

Vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$ được tổng hợp theo Phong và cs. [13] với các đặc trưng về XRD, EPD mapping và XPS đã được công bố. Cụ thể, vật liệu graphite oxide được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến. Bóc tách graphite oxide bằng quá trình siêu âm trong nước trong khoảng 24 giờ và thu được huyền phù graphene oxide (GO), màu đen.

Vật liệu tổ hợp MnO_2/GO

Lấy 250 mL dung dịch GO 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$, sau đó cho vào 25 mL MnSO_4 0,15 M; hỗn hợp được khuấy từ và đánh siêu âm nhẹ. Tiếp tục cho từ từ 25 mL KMnO_4 0,1 M vào cốc với tốc độ 1 $\text{mL}\cdot\text{phút}^{-1}$. Hỗn hợp được tiếp tục khuấy và đánh siêu âm trong 24 giờ. Sau đó hỗn hợp được rửa ba lần bằng H_2O và $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 96%. Sấy phần chất rắn ở 60 $^\circ\text{C}$ qua đêm, sau đó nghiền mịn bằng cối mã nã và cho vào bình kín. Vật liệu MnO_2/GO thu được chứa 10% MnO_2 (w/w).

Khử vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$

Phân tán 5 mg $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$ trong 5 mL nước cất hai lần và siêu âm trong khoảng 24 giờ. Sau đó thêm 250 μL Nafion 1% vào 5 mL $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$ 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Nafion được dùng làm chất kết dính vật liệu lên bề mặt điện cực GCE [14]. Phủ 5 μL $\alpha\text{-MnO}_2/\text{GO}$ 1 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ lên bề mặt GCE. Sau khi sấy khô bằng đèn hồng ngoại, chúng tôi khử vật liệu theo kỹ thuật CV và iT.

Khử vật liệu bằng phương pháp von-ampe vòng

Tiến hành quét thế từ 0 đến -2 V trong đệm BR (pH = 7; $C = 0,05$ M) với tốc độ quét $v = 100$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $n = 10$ lần.

Khử vật liệu bằng phương pháp điện thế thời gian

Tiến hành áp thế không đổi $E = -1,5$ V trong 120 s trong đệm BR (pH = 7; $C = 0,05$ M) với tốc độ quét $v = 100$ mV·s⁻¹.

2.3 Tiến hành áp thế không đổi $E = -1,5$ V trong 120 s trong đệm BR (pH = 7; $C = 0,05$ M) với tốc độ quét $v = 100$ mV·s⁻¹. Chuẩn bị mẫu thuốc mỡ tra mắt

Mẫu thuốc mỡ sau khi mua tại hiệu thuốc được chuẩn bị theo các bước như sau [13, 15, 16]: cân chính xác m gam mẫu thuốc mỡ tương đương với 10 mg CAP và cho vào ống ly tâm 15 mL. Sau đó thêm vào 5 mL etyl acetat và trộn đều (Vortex) trong 15 phút. Tiếp theo, thêm 5 mL nước cất hai lần và thực hiện kỹ thuật chiết lỏng – lỏng, lắc trộn đều 15 phút. Sau đó để yên hỗn hợp dung môi etylacetat – nước phân lớp; tách phần dung dịch nước chứa CAP. Lặp lại thí nghiệm ba lần.

Dung dịch nước sau khi tách CAP được gọi là dung dịch phân tích (dung dịch A) và được xác định bằng phương pháp LS-AdCSV với điện cực biến tính α -MnO₂/GO.

3 Kết quả và thảo luận

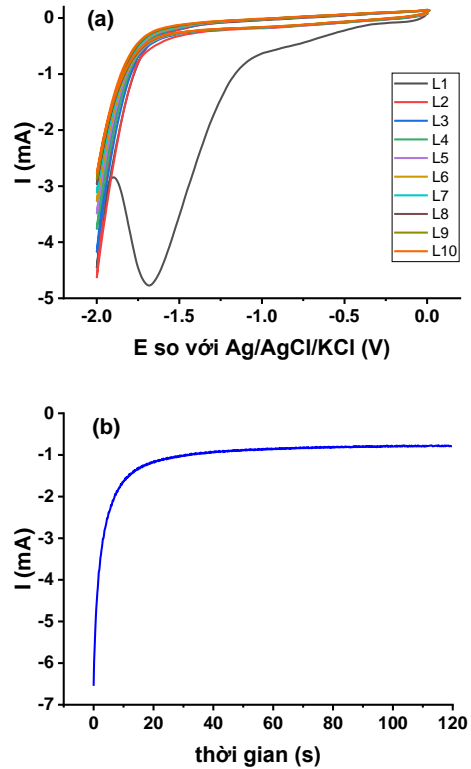
3.1 Quá trình khử vật liệu α -MnO₂/GO

Quá trình khử α -MnO₂/GO bằng kỹ thuật CV với 10 vòng quét (Hình 1a) cho thấy tại vòng quét đầu tiên có sự xuất hiện của peak khử catot tại -1,68 V. Trong các vòng tiếp theo không còn xuất hiện peak khử. Sản phẩm của quá trình khử bằng kỹ thuật CV được ký hiệu là α -MnO₂/ErGO_{CV}.

Tương tự, Hình 1b cho thấy rằng từ 0 đến khoảng 30 s, quá trình khử diễn ra nhanh, nhưng từ thời gian lớn hơn 30 s, cường độ tín hiệu dòng thay đổi không đáng kể và tín hiệu ổn định tại thời gian khử 40 s trở đi với $I = -0,830 \pm 0,043$ mA [17]. Điều này cho thấy có sự khử của các nhóm chức chứa oxy trên vật liệu α -MnO₂/GO và vật liệu; quá trình khử cũng được chứng minh qua phổ FT-IR (Hình 2), phổ Raman (Hình 3) và đo tổng trở EIS (Hình 4a). Sản phẩm của quá trình khử bằng kỹ

thuật i-T được ký hiệu là α -MnO₂/ErGO_{i-T}.

α -

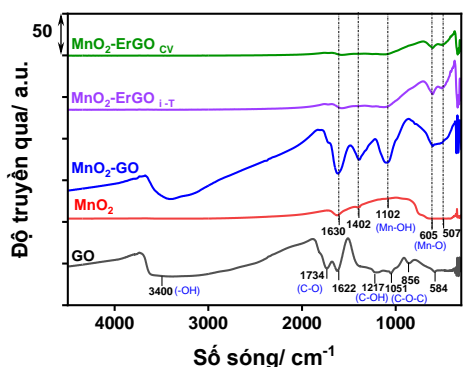


Hình 1. (a) Đường tín hiệu khử vật liệu α -MnO₂/GO bằng von-ampe vòng, (b) Đường tín hiệu khử vật liệu bằng điện thế thời gian

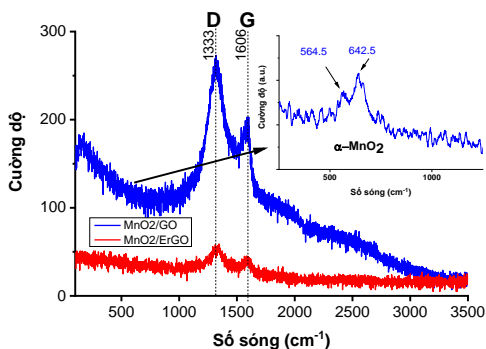
3.2 Đặc trưng vật liệu α -MnO₂/GO và α -MnO₂/ErGO

Hình 2 cho thấy graphene oxide (GO) có các nhóm chức chứa oxy như nhóm -OH (3400 cm⁻¹) và các nhóm carboxyl (-COOH) và epoxy (C-O-C) ở 1734, 1622 và 1051 cm⁻¹ [18]. Tương tự, MnO₂/GO cũng có các nhóm chức chứa oxy tại 3400 cm⁻¹ (nhóm -OH), 1630 và 1402 và 1102 cm⁻¹ tương ứng với các nhóm carboxyl (-COOH) và epoxy (C-O-C). Bên cạnh đó, cả hai mẫu khử MnO₂/ErGO_{CV} và MnO₂/ErGO_{i-T} có sự giảm rõ rệt của các nhóm chức chứa oxy tại 3400, 1730 và 1600 cm⁻¹, cho thấy GO đã chuyển thành rGO trong quá trình khử điện hoá. Ngoài ra, peak xuất hiện ở khoảng 507 cm⁻¹, tương ứng với dao động của liên kết Mn-O trong cấu trúc octahedron MnO₆ của α -MnO₂ [19].

Hình 3 cho thấy sự gia tăng cường độ của dải D so với dải G trên vật liệu khử MnO₂/ErGO. Tỷ lệ I_D/I_G là 1,19 đối với α-MnO₂/GO và 1,46 đối với MnO₂/ErGO, cho thấy GO đã được khử thành rGO. Đặc trưng chung của các đặc điểm tinh thể của vật liệu MnO₂ là dải hoạt động Raman thấp [20] do lượng MnO₂ trong vật liệu α-MnO₂/GO chiếm tỷ lệ thấp (xấp xỉ 10% w/w). Bước sóng kích thích dao động tại 564,5 và 642,5 cm⁻¹ cho thấy rằng dạng tồn tại của MnO₂ là α-MnO₂ [21].



Hình 2. Phổ FT-IR của vật liệu GO, MnO₂, α-MnO₂/GO, α-MnO₂/ErGO_{CV} và α-MnO₂/ErGO_{i-T}



Hình 3. Phổ Raman của vật liệu MnO₂, α-MnO₂/GO và α-MnO₂/ErGO

3.3 Diện tích bề mặt và tổng trở của vật liệu MnO₂/ErGO

Diện tích bề mặt và tổng trở của điện cực biến tính không chỉ liên quan đến tính chất điện hoá của điện cực mà còn đến quá trình chuyển điện tử giữa chất phân tích và điện cực. Điều này liên quan đến phản ứng điện hoá xảy ra trên bề mặt điện cực. Diện tích hoạt động điện hoá của các loại

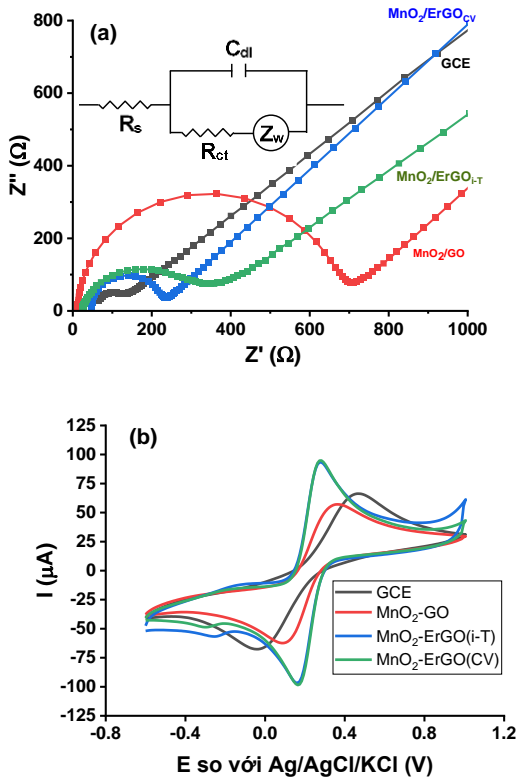
điện cực biến tính với vật liệu được tính toán dựa vào phương trình Randles-Sevcik đối với hệ thuận nghịch:

$$I_p = 2,691 \times 10^5 \times n^{3/2} \times A \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2} \quad (1)$$

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 hoá (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 (5 mM); v là tốc độ quét thế (V·s⁻¹).

Hình 4 và Bảng 1 cho thấy dòng đỉnh của điện cực α-MnO₂/GO-GCE là nhỏ nhất với $A_{TB} = 0,025$ cm² và $R_{ct} = 0,726$ kΩ trong khi đó GCE có $A_{TB} = 0,036$ cm² và $R_{ct} = 0,124$ kΩ. Điều này là do trên nền GO có nhiều nhóm chức chứa oxy, làm cho độ dẫn điện trên bề mặt điện cực giảm xuống; chính vì độ dẫn điện nhỏ nên quá trình trao đổi điện tử của chất phân tích trên bề mặt điện cực bị hạn chế, phù hợp với kết quả $R_{ct} = 0,788$ kΩ. Giá trị R_{ct} của vật liệu khử bằng i-T và CV là 0,188 kΩ và 0,147 kΩ. Kết quả này tương ứng với diện tích bề mặt 0,060 và 0,065 cm².

Vật liệu khử bằng CV cho số liệu tốt hơn khử bằng i-T: tổng trở nhỏ hơn và diện tích bề mặt lớn hơn không đáng kể. Tuy nhiên, cả hai điện cực sử dụng vật liệu khử trong hệ tiêu chuẩn [Fe(CN)₆]^{3-/4-} ($C = 5$ mM) cho đường tín hiệu gần như tương đồng (Hình 4b). Vì vậy, cả hai kỹ thuật khử đều đáp ứng tốt cho quá trình khử điện hoá. Khi sử dụng sensor điện hoá để đo nhanh tại hiện trường thì ưu tiên sử dụng phương pháp khử i-T do thời gian chuẩn bị điện cực khoảng ba phút trước lúc đo; ngược lại, khi phân tích kháng sinh trong phòng thí nghiệm thì ưu tiên sử dụng phương pháp khử CV với thời gian chuẩn bị điện cực khoảng 15 phút. Ngoài ra, cả hai điện cực sử dụng vật liệu khử bằng CV và i-T cho diện tích bề mặt xấp xỉ 1,7 lần điện cực GCE. Điều này cho thấy tiềm năng của vật liệu khi xác định một số hợp chất kháng sinh.



Hình 4. (a) đồ thị Nyquist trong khoảng tần số từ 100 kHz đến 10 mHz của các điện cực; (b) Các đường CV tại tốc độ quét thế 0,1 V·s⁻¹

Điều kiện thí nghiệm: hệ [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 1:1 (5 mM), khoảng quét thế từ -0,6 đến +1 V so với điện cực Ag/AgCl/KCl 3 M, $v = 100 \text{ mV/s}$.

Bảng 1. Các thông số đặc trưng của điện cực khi chạy trong hệ tiêu chuẩn 5 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-}

Loại điện cực	GCE	α -MnO ₂ /GO	α -MnO ₂ /ErGO _{i-T}	α -MnO ₂ /ErGO _{CV}
A _{TB} (cm ²)	0,036	0,025	0,060	0,065
R ² _a	0,9923	0,9678	0,9935	0,9953
R ² _c	0,9945	0,9566	0,9958	0,9958
I _{P,A}	1,05	0,96	0,99	0,97
I _{P,C}	± 0,03	± 0,02	± 0,03	± 0,01

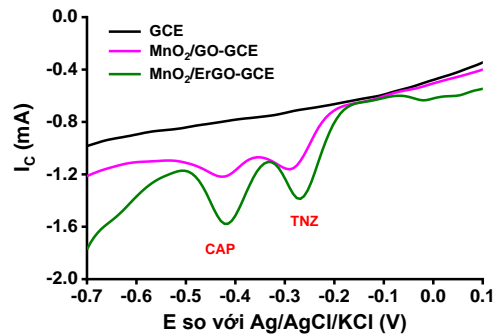
A_{TB} là diện tích trung bình của bề mặt điện cực; R² là hệ số tương quan của I_p với $v^{1/2}$ (R²_a là phần anot; R²_c là phần catot); I_{P,A}/I_{P,C} là tỉ số chiều cao peak anot/peak catot; tốc độ quét là từ 20 đến 400 mV·s⁻¹ (n = 7).

3.4 Ứng dụng vật liệu α -MnO₂/ErGO biến tính điện cực để xác định một số chất kháng sinh

Để khẳng định hoạt tính điện hoá của vật liệu α -MnO₂/ErGO trên điện cực GCE biến tính đối với các chất kháng sinh CAP và TNZ, chúng tôi tiến hành thí nghiệm trên các điện cực theo phương pháp Liner scan (LS-AdCSV).

Kết quả trên Hình 5 cho thấy vật liệu α -MnO₂/ErGO nhạy với CAP và TNZ. Thế đỉnh hoà tan của CAP là -0,415 V và của TNZ là -0,268 V. Vật liệu α -MnO₂/ErGO trên điện cực GCE đã cải thiện đáng kể độ nhạy của phương pháp; do đó, hoàn toàn có thể xác định đồng thời hàm lượng CAP và TNZ trong các mẫu thực tế.

Qua khảo sát về ảnh hưởng của CAP và TNZ đến tín hiệu hoà tan I_p và E_p bằng phương pháp LS-AdCSV sử dụng điện cực biến tính α -MnO₂/ErGO với các điều kiện chạy điện hoá tối ưu theo [13], chúng tôi thu được kết quả trình bày trong Bảng 2.



Hình 5. Các đường LS-AdCSV của CAP và TNZ 5 μ M trong dung dịch HClO₄ (pH = 1,8)
ĐKTN: E_{acc} = +0,2 V, t_{acc} = 30 s, v = 200 mV·s⁻¹

Bảng 2. Các điều kiện thích hợp để xác định đồng thời CAP và TNZ theo phương pháp LS-AdCSV

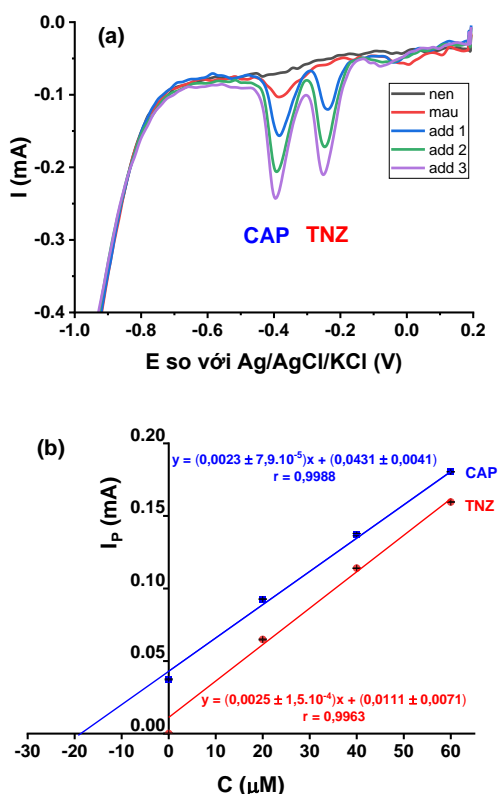
Điều kiện thí nghiệm	Giá trị	Đơn vị
ω	1000	rpm
E _{range}	+ 0,2 đến -1,2	V
t _{rest}	5	s

Điều kiện thí nghiệm	Giá trị	Đơn vị
E_{acc}	+ 0,2	V
t_{acc}	30	s
v	0,2	V.s ⁻¹

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.

Áp dụng phân tích lên mẫu thật

Lấy 150 μ L dung dịch A chứa thành phần CAP cho vào bình điện phân đã có sẵn 10 mL dung dịch (sử dụng HClO₄ 0,1 M để điều chỉnh pH = 1,8). Tiến hành thêm chuẩn đồng thời với chất chuẩn 20 μ L CAP 0,01 M và TNZ 0,01 M.



Hình 6. (a) Mẫu thuốc mỡ tra mắt thêm chuẩn đồng thời CAP và TNZ bằng phương pháp LS-AdCSV; (b) Đường thêm chuẩn của CAP và TNZ trên mẫu thật

Công thức xác định hàm lượng CAP là

$$m (g) = \frac{C_{Cell} \times V_{Cell} \times V_0 \times M \times 10^{-9} \times m_{tuýp\ m\ \ddot{o}}}{V_1 \times m_{c\grave{a}n}} \quad (2)$$

trong đó m là khối lượng CAP trong một tuýp mỡ (g); C_{Cell} là nồng độ chất phân tích trong tế bào điện hoá (μ M); V_{Cell} là thể tích của tế bào điện hoá ($V_{Cell} = 10$ mL); V_0 là thể tích dung dịch A ($V_0 = 15$ mL); V_1 là thể tích dung dịch chứa chất phân tích đưa vào bình điện phân ($V_1 = 0,1$ mL); M là phân tử lượng của CAP ($M = 323,132$ g.mol⁻¹); $m_{c\grave{a}n}$ là khối lượng thuốc mỡ cần lấy tương ứng 10 mg CAP ($m_{c\grave{a}n} = 0,7449$ g); $m_{tuýp\ m\ \ddot{o}} = 4$ g; 10^{-9} là hệ số chuyển đổi đơn vị nồng độ.

Bảng 3. Xác định đồng thời CAP và TNZ trong mẫu thuốc mỡ phương pháp LS-AdCSV

Hàm lượng CAP trên nhãn (mg)	LS-AdCSV ^(a) $m \pm Sd,$ $n = 3$	$t_{t\grave{i}nh}^{(b)}$	$t_{B\grave{a}ng}$ ($p = 0,05, n = 3$)
40	1.40,5 \pm 0,4	2.2,165	3.4,303

(a) là Hàm lượng CAP trong mẫu tuýp mỡ mg/tuýp; (b) là $t_{t\grave{i}nh} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{Sd} \sqrt{n}$; với \bar{x} là hàm lượng trung bình của mẫu (LS-AdCSV); μ là hàm lượng ghi trên nhãn; Sd là độ lệch chuẩn (LS-AdCSV) và n là số thí nghiệm lặp lại.

Nếu chấp nhận giá trị ghi trên nhãn là giá trị đúng thì khi so sánh kết quả của phương pháp LS-AdCSV với khối lượng ghi trên nhãn có các giá trị $t_{t\grave{i}nh}$ nhỏ hơn $t_{B\grave{a}ng}$ ở độ tin cậy ($p = 0,05$) nên kết quả phân tích đồng nhất về mặt thống kê (Bảng 3). Nghĩa là, kết quả phân tích hàm lượng CAP trong thuốc mỡ tra mắt đúng với kết quả ghi trên nhãn.

Kết quả này cũng cho thấy phương pháp LS-AdCSV sử dụng điện cực biến tính bằng vật liệu composit MnO₂/ErGO có độ đúng tốt.

4 Kết luận

MnO₂ được tổng hợp trực tiếp trên nền graphene oxide. Vật liệu α -MnO₂/GO được chứng minh qua phổ FT-IR và phổ Raman. Quá trình khử điện hoá vật liệu α -MnO₂/GO được tiến hành bằng

hai kỹ thuật chính là von-ampe vòng và điện thế thời gian. Mặc dù tổng trở của vật liệu $\alpha\text{-MnO}_2/\text{ErGO}_{\text{CV}}$ nhỏ hơn $\alpha\text{-MnO}_2/\text{ErGO}_{\text{IT}}$ nhưng cả hai phương pháp khử đều cho diện tích hiệu dụng gần như tương đồng. Cả hai điện cực sử dụng phương pháp khử CV và i-T cho diện tích bề mặt xấp xỉ 1,7 lần điện cực GCE, cho thấy tính ưu việt của vật liệu composite $\alpha\text{-MnO}_2/\text{ErGO}$ tạo điều kiện cho khả năng chuyển điện tử và thúc đẩy hoạt tính xúc tác điện hoá của sensor oxy hoá khử trên bề mặt của điện cực đã biến tính. Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp, có thể áp dụng phương pháp LS-AdCSV sử dụng điện cực $\alpha\text{-MnO}_2/\text{ErGO}$ để phân tích đồng thời lượng CAP và TNZ. Kết quả phân tích hàm lượng CAP trong thuốc mỡ tra mắt đúng với kết quả ghi trên nhãn.

Thông tin tài trợ

Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài NCKH cấp Đại học Huế, mã số DHH 2022- 01-202.

Tài liệu tham khảo

1. Agnoli S, Granozzi G. Second generation graphene: Opportunities and challenges for surface science. *Surf Sci.* 2013;609:1-5.
2. Shahrokhian S, Navabi M, Mohammadi R. Simultaneous Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide/Ag Nanoparticles as a Sensitive Layer for Voltammetric Determination of Tinidazole. *Nano.* 2017;12(6):1-12.
3. Yadav M, Ganesan V, Gupta R, Yadav DK, Sonkar PK. Cobalt oxide nanocrystals anchored on graphene sheets for electrochemical determination of chloramphenicol. *Microchem J.* 2019;146:881-7.
4. Gao W, Alemany LB, Ci L, Ajayan PM. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat Chem.* 2009;1(5):403-8.
5. Wang Y, Cao W, Wang L, Zhuang Q, Ni Y. Electrochemical determination of 2,4,6-trinitrophenol using a hybrid film composed of a copper-based metal organic framework and electroreduced graphene oxide. *Microchim Acta.* 2018;185(6):1-9.
6. Rocha DP, Dornellas RM, Cardoso RM, Narciso LCD, Silva MNT, Nossol E, et al. Chemically versus electrochemically reduced graphene oxide: Improved amperometric and voltammetric sensors of phenolic compounds on higher roughness surfaces. *Sensors Actuators, B Chem.* 2018;254:701-8.
7. Yiwei X, Wen Z, Jiyong S, Xiaobo Z, Yanxiao L, Elrasheid H. Electrodeposition of gold nanoparticles and reduced graphene oxide on an electrode for fast and sensitive determination of methylmercury in fish. *Food Chem.* 2017;237:423-30.
8. He Q, Liu J, Liu X, Xia Y, Li G, Deng P, et al. Novel electrochemical sensors based on cuprous oxide-electrochemically reduced graphene oxide nanocomposites modified electrode toward sensitive detection of sunset yellow. *Molecules.* 2018;23(9).
9. He Q, Liu J, Liu X, Li G, Deng P, Liang J. Manganese dioxide Nanorods/electrochemically reduced graphene oxide nanocomposites modified electrodes for cost-effective and ultrasensitive detection of Amaranth. *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 2018;172:565-72.
10. Ghanbari K, Ahmadi F. NiO hedgehog-like nanostructures/Au/polyaniline nanofibers/reduced graphene oxide nanocomposite with electrocatalytic activity for non-enzymatic detection of glucose. *Anal Biochem.* 2017;518:143-53.
11. Shahbazi M, Taherkhani A. Study of optical and structural properties of GO and MnO_2 -GO hybrid fabricated by spray pyrolysis technique. *Opt Mater (Amst).* 2022;123:111849.
12. Zhang B, Yu B, Zhou F, Liu W. Polymer brush stabilized amorphous MnO_2 on graphene oxide sheets as novel electrode materials for high performance supercapacitors. *J Mater Chem A.* 2013;1(30):8587-92.
13. 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 MnO_2 /electrochemically reduced graphene oxide modified electrode. *J Sci Adv Mater Devices.* 2023;100592.
14. 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.
15. Hong L, Altorfer H. Determination of assay and impurities of gamma irradiated chloramphenicol in eye ointment. *J Pharm Biomed Anal*. 2001;24(4):667-74.
 16. Al-Rimawi F, Kharaof M. Analysis of Chloramphenicol and Its Related Compound 2-Amino-1-(4-nitrophenyl)propane-1,3-diol by Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography with UV Detection. *Chromatogr Res Int*. 2011;2011:1-6.
 17. Marcano DC, Kosynkin D V, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*. 2010;4(8):4806-14.
 18. Han G, Liu Y, Kan E, Tang J, Zhang L, Wang H, et al. Sandwich-structured MnO₂/polypyrrole/reduced graphene oxide hybrid composites for high-performance supercapacitors. *RSC Adv*. 2014;4(20):9898-904.
 19. Yang R, Wang Z, Dai L, Chen L. Synthesis and characterization of single-crystalline nanorods of α -MnO₂ and γ -MnOOH. *Mater Chem Phys*. 2005;93(1):149-53.
 20. Gao T, Fjellvåg H, Norby P. A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂. *Anal Chim Acta*. 2009;648(2):235-9.
 21. Sannasi V, Subbian K. Influence of Moringa oleifera gum on two polymorphs synthesis of MnO₂ and evaluation of the pseudo-capacitance activity. *J Mater Sci Mater Electron*. 2020;31(19):17120-32.