Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 134, Số 1A, 103–112, 2025

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

TỔNG HỢP VẬT LIỆU KHUNG HỮU CƠ KIM LOẠI Cr(III)-terephthalate VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ BIẾN TÍNH ĐIỆN CỰC CHO PHÂN TÍCH ĐIỆN HOÁ PARACETAMOL

Nguyễn Ngọc Nghĩa[1,2], Hồ Văn Thành[3], Nguyễn Quang Mẫn[4]*

[1] Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, Huế, Việt Nam
[2] THPT A Lưới, Sở Giáo dục và Đào tạo tỉnh Thừa Thiên Huế, Huế, Việt Nam
[3] Trường Cao đẳng Huế, Huế, Việt Nam
[4] Khoa Cơ bản, Trường Đại học Y-Dược, Đại học Huế, Huế, Việt Nam

* Tác giả liên hệ Nguyễn Quang Mẫn <nqman.dhyd@hueuni.edu.vn>
(*Ngày nhận bài: 20-08-2024; Hoàn thành phản biện: 16-10-2024; Ngày chấp nhận đăng: 02-12-2024*)

Tóm tắt. Nghiên cứu này trình bày quá trình tổng hợp vật liệu khung hữu cơ – kim loại MIL (Materials Institute Lavoisier) bằng phương pháp thủy nhiệt. Vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử quét. Kết quả cho thấy MIL-101 hình thành ở giai đoạn tổng hợp sớm (8 giờ). Sau đó xảy ra quá trình chuyển pha của vật liệu khi thời gian thủy nhiệt kéo dài lên 48 giờ. Hình thái bát diện của MIL-101 chuyển thành hình dạng hình que khi thời gian thuỷ nhiệt tăng lên. Điện cực được biến tính với MIL-101 có tính chất điện hóa đối với paracetamol tốt hơn so với các điện cực khác trong kỹ thuật volt-ampere vòng. Kỹ thuật volt-ampere xung vi phân cho thấy mối tương quan tốt giữa cường độ dòng đỉnh và nồng độ paracetamol trong khoảng nồng độ 0,50–6,95 μM với giới hạn phát hiện là 0,68 μM.

Keywords: Từ khoá: vật liệu khung hữu cơ – kim loại, MIL-101, phân tích điện hoá, paracetamol

Synthesis of Cr(III)-terephthalate metal-organic framework and its application to modify electrodes for electrochemical analysis of paracetamol

Nguyen Ngoc Nghia[1, 2], Ho Van Thanh[3], Nguyen Quang Man[4]*

[1] Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University, Hue, Vietnam
[2] A Luoi High School, Department of Education and Training of Thua Thien Hue province, Hue, Vietnam
[3] The Collge of Hue, Hue, Vietnam
[4] Faculty of Basic Sciences, University of Medicine and Pharmacy, Hue University, Hue, Vietnam

* Correspondence to Nguyen Quang Man <nqman.dhyd@hueuni.edu.vn>
(*Received: 20 August 2024; Revised: 16 October 2024; Accepted: 02 December 2024*)

Abstract. This study describes the synthesis of a metal-organic framework material MIL (Materials Institute Lavoisier) by using the hydrothermal method. The obtained materials were characterized with X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The study shows that MIL-101 was formed at an early stage of synthesis (8 h), and then the phase transformation of the material occurred when the reaction time was extended to 48 h. The octahedral morphology of MIL-101 changed to a rod-like

shape when the hydrothermal time increased. An electrode modified with MIL-101 exhibited more satisfied electrochemical properties towards paracetamol than other electrodes via cyclic voltammetry measurements. The differential pulse voltammetry measurements show a high linearity between peak currents and PCT concentration in the concentration range of 0.50–6.95 μM with a detection limit of 0.68 μM.

Keywords: metal-organic frameworks, MIL-101, electrochemical analysis, paracetamol

1 Mở đầu

Paracetamol (PCT) là một loại thuốc hạ sốt và giảm đau thường được sử dụng để làm giảm cơn đau vừa, chẳng hạn như đau đầu do cúm hoặc đau khớp và đau nửa đầu. Trong khi liều paracetamol thông thường là vô hại đối với cơ thể con người, việc sử dụng quá mức hoặc kéo dài có thể dẫn đến tổn thương gan, suy thận, bệnh bạch cầu hoặc thậm chí ngộ độc hệ thần kinh trung ương [1]. Do đó, một yêu cầu cấp thiết là phải phát triển các phương pháp phát hiện paracetamol nhạy, đơn giản và nhanh chóng.

Nhiều phương pháp phân tích khác nhau như sắc ký khí – khối phổ (GC–MS) [2], sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) [3], phương pháp quang phổ huỳnh quang [4] và phương pháp điện hóa [5] đã được sử dụng để phát hiện PCT trong các mẫu sinh học. Trong số các phương pháp này, phân tích điện hoá gần đây đã trở nên phổ biến do sự đơn giản, thời gian xử lý nhanh, giá cả phải chăng và giới hạn phát hiện thấp. Volt-ampere là một phương pháp điện hóa nhạy và thường được sử dụng để phát hiện các dược chất ở dạng vết. Để đánh giá hoạt tính oxy hóa khử của các hoạt chất trong dược phẩm, có thể sử dụng nhiều kỹ thuật volt-ampere khác nhau, như volt-ampere vòng, volt-ampere quét tuyến tính và volt-ampere xung vi phân [6, 7].

Vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOF) đã thu hút được sự chú ý đáng kể do độ xốp cao của chúng và có một số ứng dụng trong xúc tác [8] và hấp phụ [9]. MIL-101(Cr) là một vật liệu của họ MOF. MIL-101 ($Cr_3X(H_2O)_2$-$O(bdc)_3$; X = F, OH; bdc = benzen-1,4-dicarboxylate) có độ xốp cao (khoảng 2,0 $cm^3.g^{-1}$) và diện tích bề mặt riêng rất lớn ($S_{Langmuir}$ = 4000 $m^2.g^{-1}$) [10]. MIL-101(Cr) có các phân tử nước kết nối với các đơn vị cơ sở bát diện $Cr(III)_3O$. Một ưu điểm quan trọng khác của MIL-101 là độ bền hóa học [11] và độ ổn định hóa học trong môi trường nước [12] nơi các điện cực phân tích điện hóa thường được sử dụng. MIL-101 và các vật liệu dựa trên MIL-101 là những vật liệu phù hợp để biến tính điện cực trong phân tích điện hóa. Chẳng hạn, một cảm biến điện hóa để phát hiện H_2O_2 dựa trên điện cực carbon thủy tinh (có kết dính Nafion), biến tính bằng MIL-101(Cr) đã được chế tạo [13] và một cảm biến khác để xác định cloramphenicol có độ nhạy cao bằng điện cực biến tính với MIL-101(Cr)/XC-72 (carbon black) [14]. Ngoài ra, một vật liệu khác, MIL-101(Cr)-NH_2, có các nhóm amino đóng vai trò như là mỏ neo để cố định lectin của concanavalin A (ConA), tạo thành ConA@MIL-101(Cr)-NH_2 để phân tích glycoprotein [15] cũng đã được công bố.

Trong công trình này, chúng tôi tổng hợp vật liệu MOF và biến tính lên điện cực carbon thuỷ tinh (GC) để nghiên cứu tính chất điện hoá và phân tích PCT. Độ ổn định, độ bền và độ lặp lại cũng như quá trình tối ưu hóa các thông số volt-ampere xung vi phân để phân tích PCT cũng đã được nghiên cứu; phương pháp có khoảng tuyến tính rộng và giới hạn phát hiện thấp.

2 Thực nghiệm

2.1 Hóa chất

Chất chuẩn paracetamol ($C_8H_9NO_2$, 99,7%) được mua từ Viện Kiểm nghiệm thuốc Trung ương, Việt Nam. Chromium nitrate hydrate

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

($Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, 99%), terephthalic acid ($C_8H_6O_4$, 98%) (ký hiệu là BTC) và hydrofluoric acid (HF, 40%) từ Sigma–Aldrich và được sử dụng để tổng hợp các vật liệu MIL khác nhau. Boric acid (H_3BO_3, 99,5%), phosphoric acid (H_3PO_4, 85%), acetic acid (CH_3COOH, 99.8%) và sodium hydroxide (NaOH, 98%) cũng từ Sigma–Aldrich và được sử dụng để pha dung dịch đệm Britton–Robinson (BR) với các giá trị pH khác nhau. Tất cả các hóa chất thuộc loại tinh khiết phân tích và được sử dụng mà không cần tinh chế.

2.2 Thiết bị

Các thí nghiệm volt-ampere vòng (CV) và volt-ampere xung vi phân (DPV) được thực hiện trên máy phân tích điện hoá CPA-HH5, Việt Nam. Tất cả các thí nghiệm điện hóa được tiến hành ở nhiệt độ phòng bằng hệ thống ba điện cực thông thường: GCE và/hoặc MIL-GCE được sử dụng làm điện cực làm việc, điện cực Ag/AgCl (3 M KCl) và dây bạch kim được sử dụng làm điện cực so sánh và điện cực đối. Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) được ghi trên máy D8-ADVANCE (Bruker – Đức), sử dụng bức xạ Cu Kα (λ = 1,54 Å). Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) được chụp trên thiết bị Hitachi S-4800, Nhật Bản.

2.3 Tổng hợp vật liệu

MIL được tổng hợp từ phản ứng thủy nhiệt theo tài liệu [16] với một số thay đổi. Theo đó, $Cr(NO_3)_32{\cdot}9H_2O$ (5,00 g, 12,5 mmol), HF (40 wt.%, 2,5 mmol) và BTC (1,66 g, 10 mmol) được trộn với nước cất hai lần (63,0 mL, 3500 mmol) trong bình phản ứng thủy nhiệt 100 mL và đặt ở 200 °C trong 8 và 48 giờ và vật liệu tổng hợp được ký hiệu tương ứng là MIL1 và MIL2.

Hỗn hợp được làm nguội đến nhiệt độ phòng và BTC chưa phản ứng được loại bỏ bằng dung môi dimethylformamide ở 70–80 °C trong 1 giờ. Sau đó, chất rắn thu được được rửa nhiều lần bằng ethanol và nước cất. Cuối cùng, chất rắn được sấy khô ở 80 °C qua đêm.

2.4 Chuẩn bị điện cực làm việc

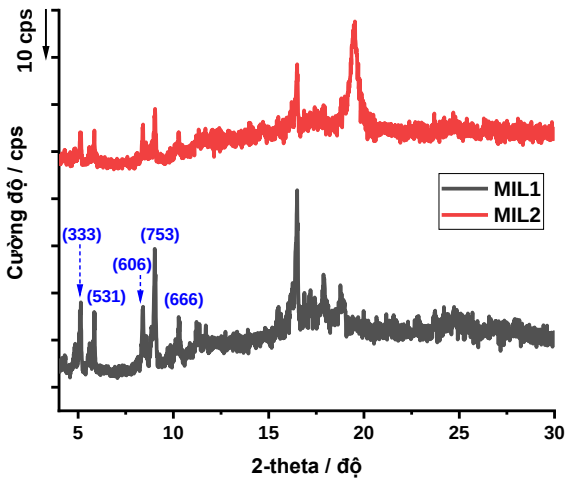
Trước mỗi lần biến tính điện cực, GCE trần được đánh sạch bằng bột nhôm cỡ hạt 0,05 μm để đạt đến bề mặt gương, xử lý siêu âm trong nước cất hai lần và để khô ở nhiệt độ phòng. Tiếp theo, phân tán 10 mg vật liệu vào 10 mL nước cất bằng siêu âm để thu được huyền phù ổn định (1 $mg.mL^{-1}$). Cuối cùng, nhỏ 5,0 μL dung dịch huyền phù lên bề mặt GCE và sấy khô để có được GCE biến tính với MIL.

3 Kết quả và thảo luận

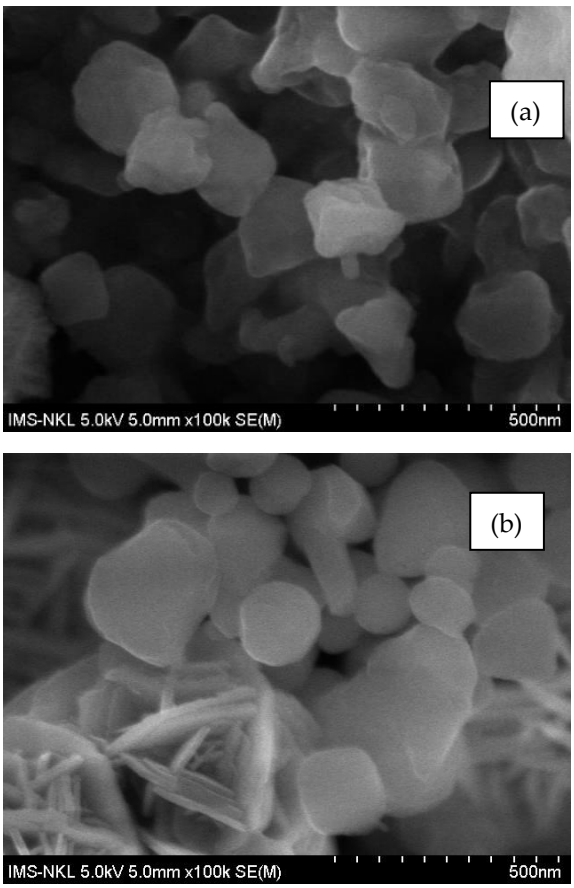
3.1 Đặc trưng vật liệu

Hình 1 cho thấy giản đồ XRD của các mẫu vật liệu MIL thu được ở thời gian thủy nhiệt 8 và 48 giờ. Khi so sánh với CCDC 605510, có thể thấy rằng sản phẩm tổng hợp trong 8 giờ (MIL1) có pha MIL-101 với các ô khối và nhóm không gian Fd-3m. Các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở các giá trị 2-theta 5,0, 5,8, 8,2, 9,2 và 10,0° tương ứng với các mặt (333), (531), (606), (753) và (666) [17]. Khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 48 giờ (MIL2), một số đỉnh nhiễu xạ của MIL-101 mất đi, đồng thời xuất hiện một đỉnh nhiễu xạ mới với cường độ cao ở giá trị 2-theta 19,5°. Đây là dấu hiệu cho thấy có thể xảy ra sự chuyển pha của vật liệu MIL-101 sang một dạng vật liệu khung hữu cơ – kim loại khác.

Các hình ảnh SEM cho thấy khá rõ ràng về hình thái của các mẫu vật liệu tổng hợp được (Hình 2). Có thể thấy rằng hình thái của MIL-101 (Cr) tổng hợp ở thời gian thủy nhiệt 8 giờ (MIL1) bao gồm các hình dạng đa diện không đều (chủ yếu là bát diện) với kích thước của các tinh thể nằm trong khoảng 200–300 nm. Khi thời gian thủy nhiệt tăng lên 48 giờ (MIL2), hình thái của vật liệu có sự thay đổi với sự hình thành đáng kể các cấu trúc dạng que bên cạnh các đa diện ban đầu.



Hình 1. Giản đồ XRD của các vật liệu MIL1 và MIL2 tổng hợp ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau



Hình 2. Hình ảnh SEM của các vật liệu MIL1 (a) và MIL2 (b)

3.2 Ứng dụng biến tính điện cực phân tích điện hoá paracetamol

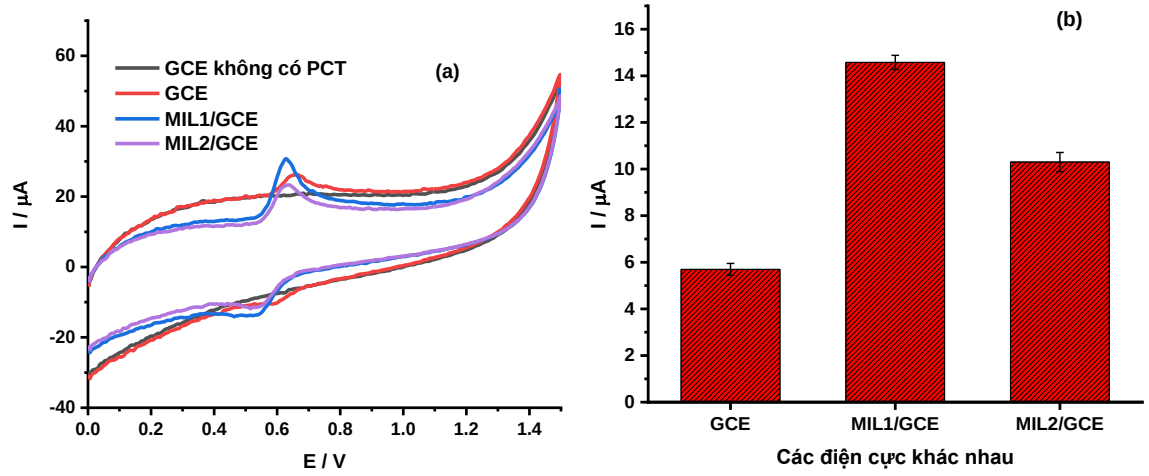
Nghiên cứu tính chất điện hoá

Hình 3a trình bày các đường volt-ampere vòng của GCE và GCE biến tính với MIL1 và MIL2 trong dung dịch đệm BR 0,1 M (pH 4,0) chứa PCT 20,0 µM ở tốc độ quét 100 $mV.s^{-1}$. Điện cực GC biến tính với MIL1 và MIL2 tạo ra đỉnh oxy hoá sắc nét với cường độ dòng đỉnh cao hơn, cho thấy sự có mặt của MIL đã thúc đẩy tính chọn lọc của điện cực biến tính. Theo Hình 3b, cường độ dòng đỉnh của PCT thay đổi khi GCE được biến tính bằng MIL tổng hợp ở các thời gian thủy nhiệt khác nhau. Cường độ dòng đỉnh oxy hoá của PCT khi GCE được biến tính bằng MIL1 lớn hơn khoảng 1,5 lần so với khi được biến tính bằng MIL2. Do đó, MIL1 (MIL-101) được lựa chọn làm chất biến tính điện cực cho các thí nghiệm tiếp theo.

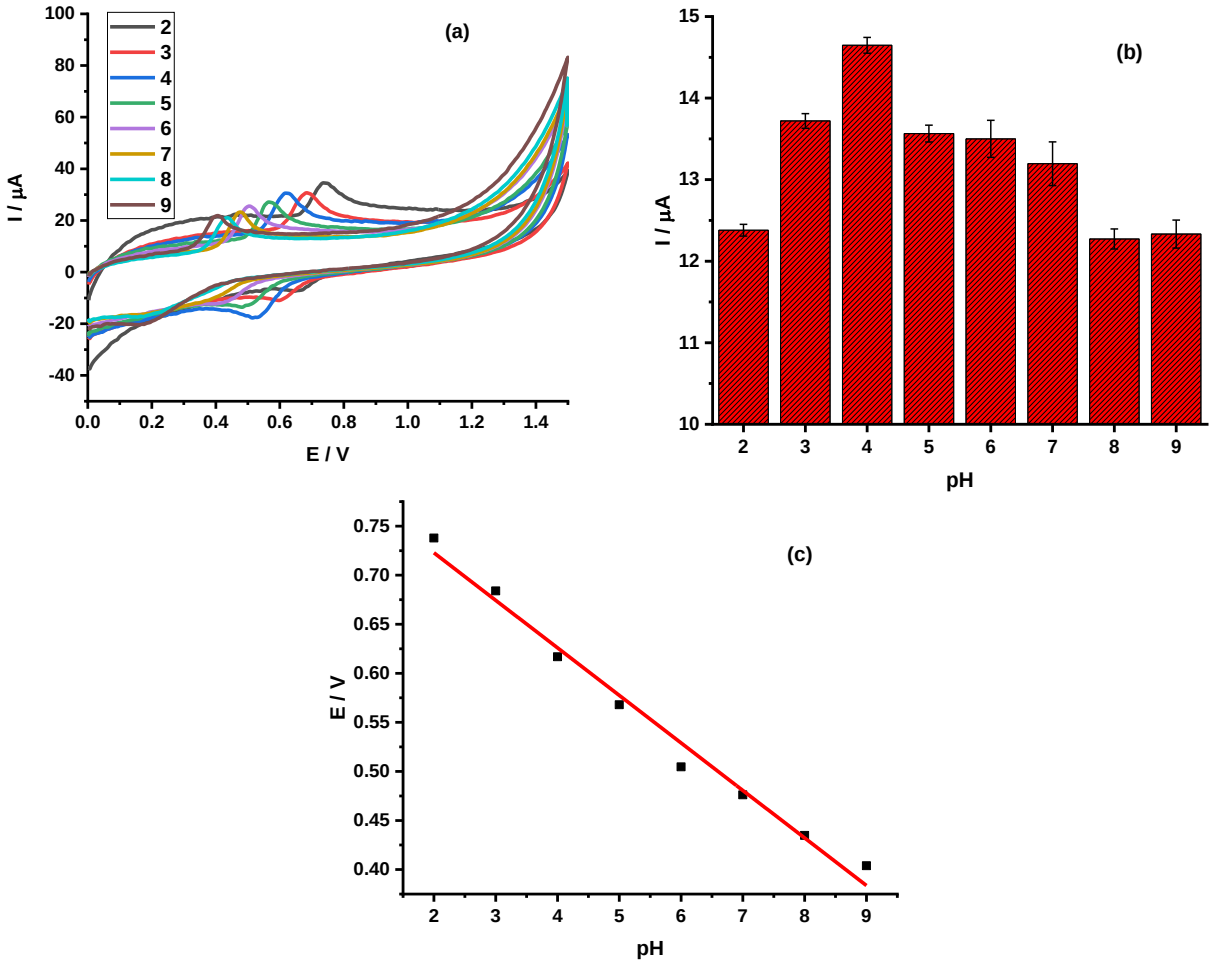
Ảnh hưởng của pH

Ảnh hưởng của pH đối với phản ứng điện hóa PCT được xác định bằng phương pháp CV ở các giá trị pH khác nhau trong khoảng 2,0–9,0 (Hình 4a). Hình 4b cho thấy sự thay đổi của cường độ dòng đỉnh theo pH. Theo Hình 4a và 4b, dòng đỉnh cực đại của PCT tăng khi pH của dung dịch tăng từ 2,0 đến 4,0 và sau đó giảm dần. Do đó, có thể coi pH 4 là tối ưu để xác định PCT. Hình 4c cho thấy mối quan hệ tuyến tính giữa thế đỉnh oxy hoá khử của PCT và pH. Phương trình hồi quy tuyến tính giữa thế oxy hoá và pH cho PCT thu được là E = (0,8197 ± 0,0147) + (–0,0485 ± 0,0025) × pH (r^2 = 0,9848). Giá trị độ dốc là −0,0485 $V.pH^{-1}$, gần với giá trị lý thuyết trong phương trình Nernst là −0,0592 $V.pH^{-1}$, cho thấy số electron và proton bằng nhau trong quá trình oxy hoá khử PCT trên bề mặt điện cực biến tính với MIL1.

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678



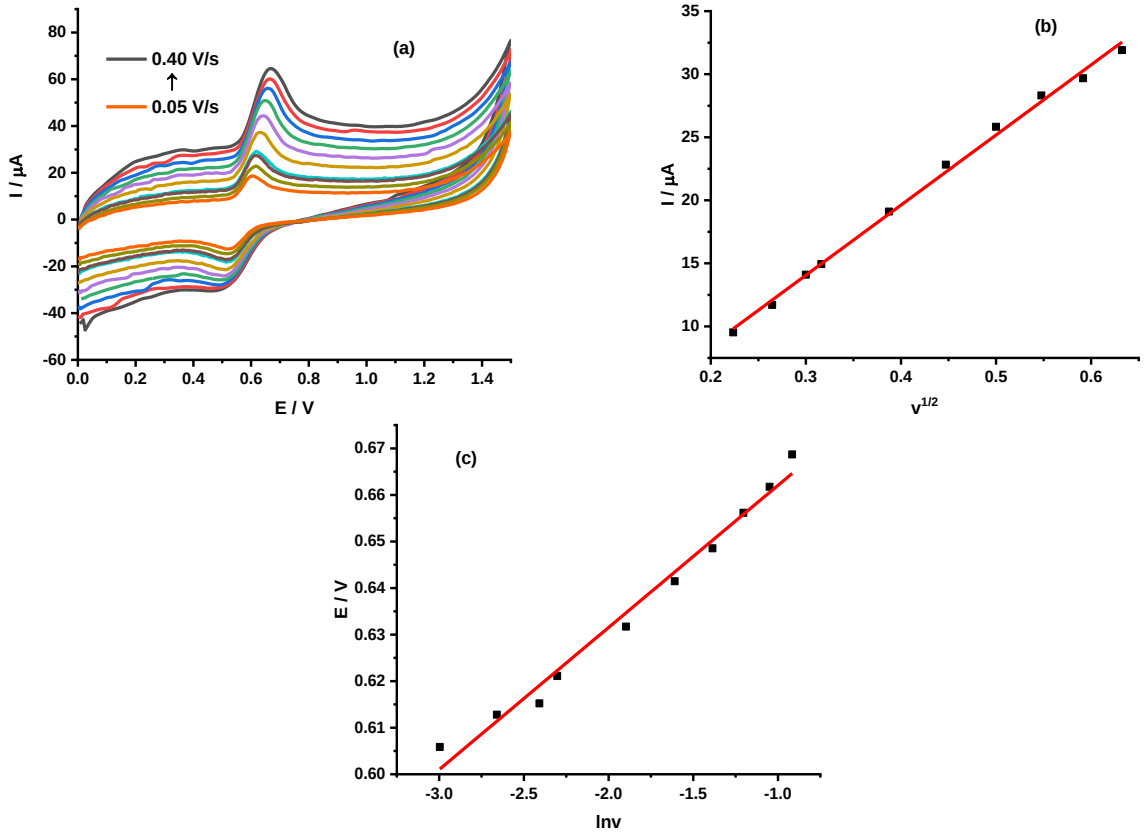
Hình 3. Các đường CV của PCT 20,0 µM trong đệm BR 0,1 M, pH 4,0 trên các điện cực khác nhau (a); Cường độ dòng đỉnh (anode) trên các điện cực khác nhau (sai số thể hiện ba lần đo lặp lại) (b)



Hình 4. Các đường CV của PCT 20,0 µM ghi bằng điện cực MIL1/GCE trong đệm BR 0,1 M (pH = 2,0÷9,0) (a); Biến thiên cường độ dòng đỉnh theo pH (b); Đường hồi quy tuyến tính của thế đỉnh hoà tan (anode) theo pH (c)

Ảnh hưởng của tốc độ quét

Để hiểu rõ hơn về cơ chế điện hóa của PCT trên bề mặt điện cực MIL1/GCE, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của tốc độ quét đối với phản ứng điện hóa trên điện cực biến tính. Hình 5a trình bày các đường CV của PCT trên MIL1/GCE, trong đó tốc độ quét (v) thay đổi từ 0,05 đến 0,4 V.s^{-1}. Có thể thấy rằng, khi tốc độ quét tăng lên, xảy ra sự dịch chuyển của thế đỉnh oxy hoá về phía dương hơn trong khi quá trình quét ngược lại thu được các giá trị về phía ít dương hơn. Điều này cho thấy quá trình oxy hoá là bất thuận nghịch [18].



Hình 5. Các đường CV của PCT 20,0 µM trên điện cực MIL1/GCE trong đệm BR 0,1 M (pH 4,0) với tốc độ quét 0,05–0,4 V.s^{-1} (a); Giản đồ tuyến tính của cường độ dòng đỉnh với căn bậc hai của tốc độ quét (b); Giản đồ tuyến tính của thế đỉnh oxy hóa với logarit tự nhiên của tốc độ quét (c)

Cường độ dòng đỉnh anode ở khoảng 0,63 volt tỷ lệ thuận tuyến tính với căn bậc hai của tốc độ quét theo phương trình: I = (–2,6193 ± 0,5161) + (55,6030 ± 1,1656) × $v^{1/2}$ (r^2 = 0,9965) (Hình 5b). Hệ số chắn (intercept) khác 0, cho biết rằng quá trình oxy hóa điện hóa do sự hấp phụ quyết định [19, 20].

Đối với quá trình oxy hoá bất thuận nghịch, mối quan hệ giữa thế đỉnh oxy hoá và logarit tự nhiên của tốc độ quét được biểu thị qua phương trình Laviron [21]:

$$E_p(V) = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha nF}\ln\frac{RTk_s}{\alpha nF} + \frac{RT}{\alpha nF}\ln v \qquad (1)$$

trong đó $E^{0'}$ là thế oxy hoá khử tiêu chuẩn; R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}; T = 298 K; α là hệ số chuyển electron; n là số electron được chuyển; F = 96480 Coulomb (C); k_s là hằng số tốc độ; v là tốc độ quét (V.s^{-1}). Phương trình hồi quy tuyến tính như sau (Hình 5c):

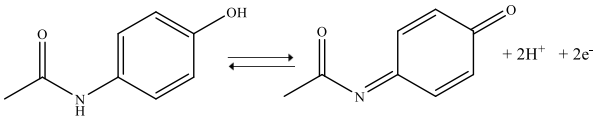
E_p = (0,6926 ± 0,0028) + (0,0305 ± 0,0014) × ln$v$; r^2 = 0,9832.

Do đó, giá trị của αn có thể thu được từ độ dốc (slope) của phương trình giữa E_p và ln$v$. Độ

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

dốc là 0,0305; do đó, αn là 0,84. Trong quá trình bất thuận nghịch, α được cho là 0,5; từ đó giá trị của n là 1,7 (≈2) đối với PCT.

Dựa trên tài liệu [5], cơ chế oxy hóa PCT được đề xuất như sau:



Phân tích điện hoá xác định paracetamol trên trên điện cực MIL-101/GCE

Tối ưu hóa các thông số DPV

Các thông số hoạt động của phương pháp DPV bao gồm thế làm giàu (E_{acc}), thời gian làm giàu (t_{acc}), biên độ xung (ΔE) và bước thế (U_{step}) để phân tích PCT đã được tối ưu hóa. Các giá trị E_{acc}, t_{acc}, ΔE và U_{step} lần lượt là –0,3 V, 20 giây, 0,12 V và 0,006 V đã được chọn sau quá trình tối ưu hóa để đảm bảo tín hiệu DPV của PCT tốt nhất.

Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện (LOD)

Để đánh giá khả năng áp dụng điện cực MIL1/GCE này để xác định PCT, chúng tôi đã tiến hành các phép đo DPV ở điều kiện tối ưu hóa bằng cách sử dụng các nồng độ khác nhau của PCT. Hình 6a cho thấy cường độ dòng đỉnh tăng theo nồng độ của PCT. Ba khoảng tuyến tính để phát hiện PCT là 0,50–6,95 µM, 6,95–19,61 µM và 19,61–99,10 µM với giới hạn phát hiện là 0,68 µM (tính theo quy tắc (3σ) cho khoảng tuyến tính 0,50–6,95 µM) (Hình 6b). Các phương trình hồi quy tuyến tính cho PCT có dạng như sau:

Trong khoảng nồng độ 0,50–6,95 µM:

I = (0,61182 ± 0,11913) + (2,11596 ± 0,03202) × C; r^2 = 0,99749;

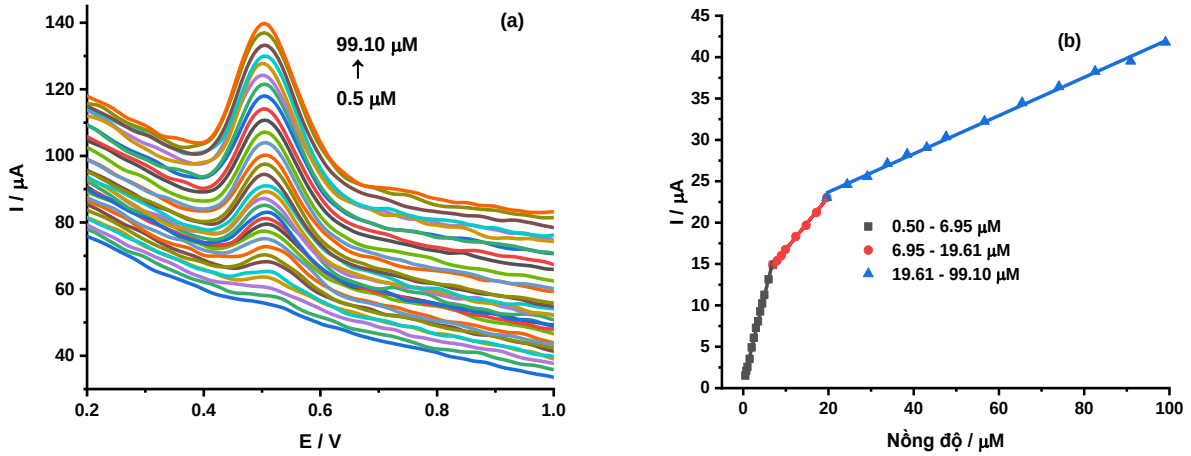
Trong khoảng nồng độ 6,95–19,61 µM:

I = (10,3702 ± 0,1171) + (0,63811 ± 0,00905) × C; r^2 = 0,9988;

Trong khoảng nồng độ 19,61–99,10 µM:

I = (19,07528 ± 0,21418) + (0,23101 ± 0,00358) × C; r^2 = 0,99736;

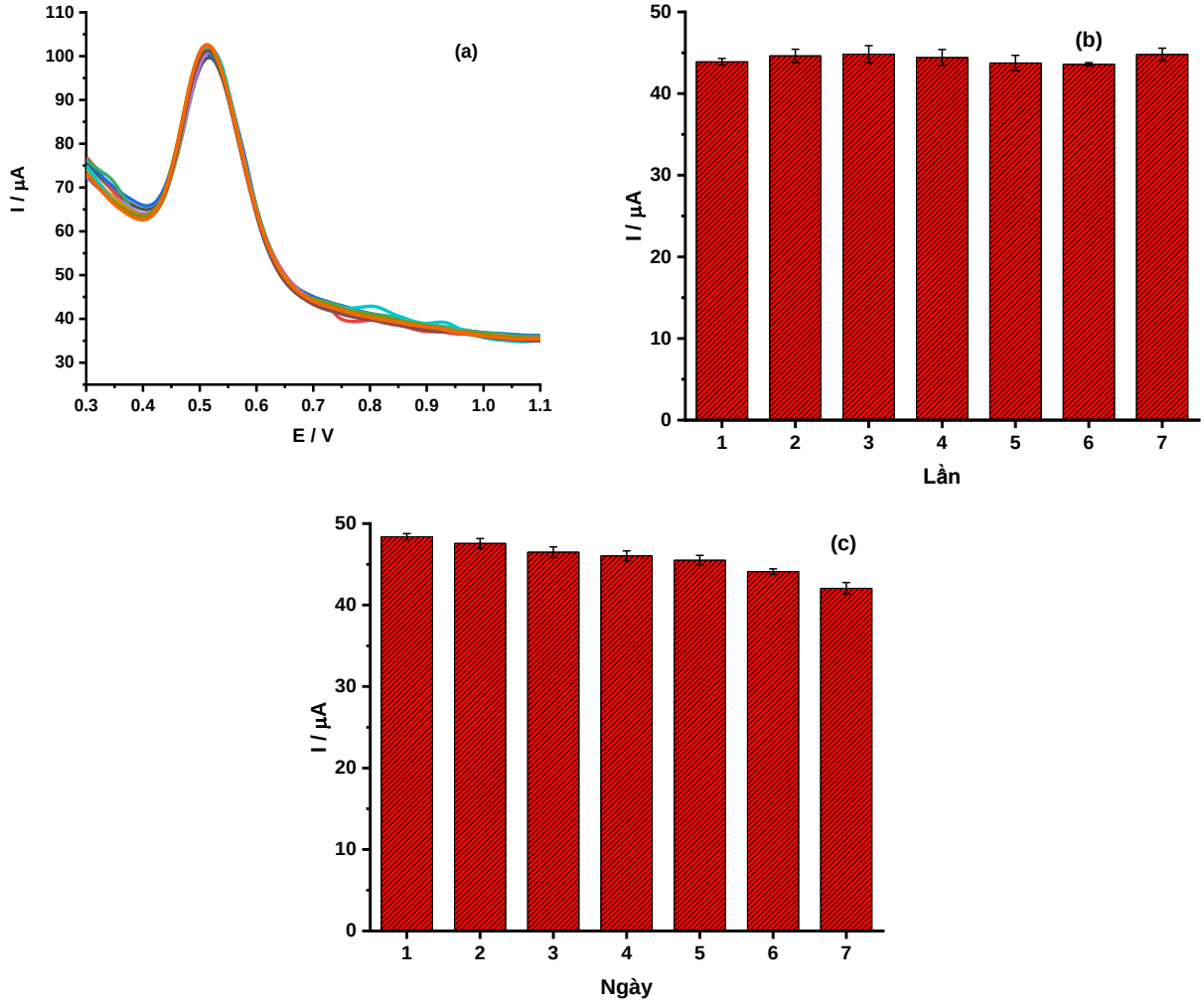
So sánh giá trị giới hạn phát hiện (LOD) và khoảng tuyến tính của nghiên cứu hiện tại với một số công bố phân tích PCT sử dụng một số điện cực khác được liệt kê trong Bảng 1.



Hình 6. Các đường DPV của PCT trong khoảng nồng độ 0,50–99,10 µM trên điện cực MIL1/GCE trong đệm BR 0,1 M pH 4,0 (a); Giản đồ tuyến tính của cường độ dòng đỉnh với nồng độ PCT (b)

Bảng 1. So sánh LOD của công trình hiện tại với các công bố khác về phân tích điện hóa PCT

Điện cực	Phương pháp	Khoảng tuyến tính (µM)	LOD (µM)	TLTK
MWCNTs/CPE	SWV	2–400	0,8	[22]
ERGO/GCE	SWV	0,05–0,1	0,25	[23]
MWCNTs/GCE	DPV	39,4–146,3	2,1	[24]
MWCNTs–COOH/GCE	DPV	3–300	0,6	[25]
N-CQDs/GCE	DPV	0,5–600	0,157	[26]
MIL-101/GCE	DPV	0,5–6,95	0,68	Nghiên cứu này



Hình 7. Các đường DPV lặp lại tại MIL1/GCE trong dung dịch đệm BR 0,1 M (pH = 4,0) (C_{PCT} = 100,0 µM) (a); Cường độ dòng đỉnh của PCT tại điện cực biến tính MIL1 trong 7 lần với cùng một quy trình (b); Cường độ dòng đỉnh của PCT tại cùng một điện cực được bảo quản trong dung dịch đệm BR 0,1 M pH 4,0 trong 7 ngày (c)

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

Độ lặp lại, độ tái tạo và độ bền của điện cực nghiên cứu

Độ lặp lại của điện cực biến tính đã được nghiên cứu bằng phương pháp DPV thông qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của cùng một điện cực với 10 lần đo DPV liên tiếp của PCT có nồng độ 100,0 μM (Hình 7a). Giá trị RSD đó (3,29%) thấp hơn giá trị tương ứng của ½RSDHotwitz (5,32%) cho thấy phương pháp DPV đề xuất có độ lặp lại cao. Độ tái tạo của điện cực được nghiên cứu bằng cách đo DPV của PCT tại 7 điện cực biến tính theo cùng một quy trình (Hình 7b) và cho thấy RSD (n = 7) của cường độ dòng đỉnh nhỏ hơn 5,0%. Độ ổn định của điện cực biến tính được đánh giá bằng cách đo DPV của PCT với nồng độ 100,0 μM trên cùng một điện cực biến tính bảo quản ở 4 °C sau mỗi lần đo (Hình 7c). Hoạt tính điện hóa của điện cực vẫn duy trì trên 90% sau 7 ngày bảo quản. Những kết quả này cho thấy rằng điện cực DPV đề xuất có thể lặp lại, tái tạo và ổn định lâu dài.

4 Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu khung hữu cơ – kim loại MIL đã được tổng hợp ở hai thời gian thuỷ nhiệt khác nhau. MIL-101 với các hạt bát diện khoảng 200–300 nm hình thành sau 8 giờ. Khi thời gian thủy nhiệt tăng lên 48 giờ, cấu trúc hình que hình thành khi xảy ra sự chuyển pha vật liệu bên cạnh hình đa diện của MIL-101 ở thời điểm 8 giờ. Điện cực MIL-101/GCE có tính chất điện hóa đối với PCT tốt hơn so với các điện cực khác. Các thông số trong quá trình phân tích DPV đã được tối ưu và cho thấy giới hạn phát hiện của PCT là 0,68 μM. Do đó, MIL-101/GCE có độ nhạy và tính chọn lọc cao, khiến nó trở thành một điện cực tiềm năng cho phân tích điện hóa PCT bằng phương pháp DPV.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ từ Đại học Huế qua đề tài khoa học và công nghệ cấp Đại học Huế với mã số DHH 2024 - 04 - 219.

Tài liệu tham khảo

1. Fan Y, Liu J-H, Lu H-T, Zhang Q. Electrochemical behavior and voltammetric determination of paracetamol on Nafion/TiO_2-graphene modified glassy carbon electrode. Colloids Surf B Biointerfaces. 2011;85(2):289-92.
2. Dalmázio I, Alves TMA, Augusti R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO_2/UV system in aqueous medium: product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Journal of the Brazilian Chemical Society. 2008;19.
3. Cunha RR, Chaves SC, Ribeiro MMAC, Torres LMFC, Muñoz RAA, Dos Santos WTP, et al. Simultaneous determination of caffeine, paracetamol, and ibuprofen in pharmaceutical formulations by high-performance liquid chromatography with UV detection and by capillary electrophoresis with conductivity detection. J Sep Sci. 2015;38(10):1657-62.
4. Vilchez JL, Blanc R, Avidad R, Navalón A. Spectrofluorimetric determination of paracetamol in pharmaceuticals and biological fluids. J Pharm Biomed Anal. 1995;13(9):1119-25.
5. Medany SS, Hefnawy MA, Fadlallah SA, El-Sherif RM. Zinc oxide–chitosan matrix for efficient electrochemical sensing of acetaminophen. Chem Pap. 2024;78(5):3049-61.
6. Cardoso AG, Viltres H, Ortega GA, Phung V, Grewal R, Mozaffari H, et al. Electrochemical sensing of analytes in saliva: Challenges, progress, and perspectives. TrAC Trends Anal Chem. 2023;160:116965.
7. Guth U, Vonau W, Zosel J. Recent developments in electrochemical sensor application and technology — a review. Meas Sci Technol. 2009;20(4):42002.
8. Li S, Dong K, Cai M, Li X, Chen X. A plasmonic S-scheme Au/MIL-101(Fe)/BiOBr photocatalyst for efficient synchronous decontamination of Cr(VI) and norfloxacin antibiotic. eScience. 2024;4(2):100208.

9. Ren X, Wang C-C, Li Y, Wang P, Gao S. Defective SO_3H-MIL-101(Cr) for capturing different cationic metal ions: Performances and mechanisms. J Hazard Mater. 2023;445:130552.

10. Zhao T, Jeremias F, Boldog I, Nguyen B, Henninger SK, Janiak C. High-yield, fluoride-free and large-scale synthesis of MIL-101(Cr). Dalt Trans. 2015;44(38):16791-801.

11. Wickenheisser M, Janiak C. Hierarchical embedding of micro-mesoporous MIL-101(Cr) in macroporous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) high internal phase emulsions with monolithic shape for vapor adsorption applications. Microporous Mesoporous Mater. 2015;204:242-50.

12. Cui L, Zhu B, Huang K, Gan Y, Li Y, Long J. Synthese, structure of three Zn-MOFs and potential sensor material for tetracycline antibiotic in water: {[Zn(bdc)(4,4′-bidpe)]·H_2O}n. J Solid State Chem. 2020;290:121526.

13. Salman F, Kazıcı HÇ, Gülcan M. Comparative of MIL101(Cr) and nano-MIL101(Cr) Electrode as an Electrochemical Hydrogen Peroxide Sensor. Electroanalysis [Internet]. 2022;34(10):1598-609.

14. Zhang W, Zhang Z, Li Y, Chen J, Li X, Zhang Y, et al. Novel nanostructured MIL-101(Cr)/XC-72 modified electrode sensor: A highly sensitive and selective determination of chloramphenicol. Sensors Actuators B Chem. 2017;247:756-64.

15. Li Q, Qu K. Electrochemical Impedimetric Platform Based on Con A@MIL-101 for Glycoprotein Detection. Langmuir. 2024;40(15):7974-81.

16. Pan Y, Yuan B, Li Y, He D. Multifunctional catalysis by Pd@MIL-101: one-step synthesis of methyl isobutyl ketone over palladium nanoparticles deposited on a metal–organic framework. Chem Commun. 2010;46(13):2280-2.

17. Kayal S, Sun B, Chakraborty A. Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks). Energy. 2015;91:772-81.

18. Sochr J, Cinkova, Svorc. Electrochemical Behaviour Study and Sensitive Determination of Dopamine on Cathodically Pretreated Boron-doped Diamond Electrode. Austin J Anal Pharm Chem Austin J Anal Pharm Chem. 2014;1(1):1004-1.

19. 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 Mater Biol Appl. 2016;61:638-50.

20. Bard AJ, Faulkner LR. Fundamentals and applications: electrochemical methods. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd; 2001.

21. Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. J Electroanal Chem. 1979;101(1):19-28.

22. Keyvanfard M, Shakeri R, Karimi-Maleh H, Alizad K. Highly selective and sensitive voltammetric sensor based on modified multiwall carbon nanotube paste electrode for simultaneous determination of ascorbic acid, acetaminophen and tryptophan. Mater Sci Eng C. 2013;33(2):811-6.

23. Phong NH, Toan TTT, Tinh MX, Tuyen TN, Mau TX, Khieu DQ. Simultaneous Voltammetric Determination of Ascorbic Acid, Paracetamol, and Caffeine Using Electrochemically Reduced Graphene-Oxide-Modified Electrode. Valcarcel JI, editor. J Nanomater. 2018;2018:5348016.

24. Duarte EH, Kubota LT, Tarley CRT. Carbon Nanotube Based Sensor for Simultaneous Determination of Acetaminophen and Ascorbic Acid Exploiting Multiple Response Optimization and Measures in the Presence of Surfactant. Electroanalysis. 2012; 24(12):2291-301.

25. Alothman ZA, Bukhari N, Wabaidur SM, Haider S. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. Sensors Actuators B Chem. 2010;146(1):314-20.

26. Fu L, Wang A, Lai G, Lin C-T, Yu J, Yu A, et al. A glassy carbon electrode modified with N-doped carbon dots for improved detection of hydrogen peroxide and paracetamol. Mikrochim Acta. 2018; 185(2):87.