

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG Cu^{2+} TRONG CÁ HỘP BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH ZIF-67/rGO/GC

ELECTROCHEMICAL DETECTION OF COPPER (II) IN CANNED FISH SAMPLES USING THE MODIFIED ELECTRODE ZIF-67/rGO/GC

Nguyễn Thị Thy Nga, Hoàng Thị Hồng Uyên, Võ Thăng Nguyên*

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam¹

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: vtnguyen@ued.udn.vn

(Nhận bài / Received: 15/5/2023; Sửa bài / Revised: 14/8/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 23/8/2023)

Tóm tắt - Vật liệu ZIF-67/rGO được tổng hợp và sử dụng để biến tính điện cực than thủy tinh (GCE) nhằm xác định hàm lượng đồng (II) trong các mẫu cá hộp. Hình thái, đặc tính của vật liệu ZIF-67/rGO được đánh giá bằng các phương pháp hóa lý như phổ FT-IR, phổ Raman, phổ XRD và ảnh chụp SEM cho thấy vật liệu này đã được tổng hợp thành công với các hạt ZIF-67 hình khối đa diện phân tán đồng đều trên những tấm rGO. Kết quả thực nghiệm chỉ ra rằng ZIF-67/rGO/GCE có khả năng định lượng Cu^{2+} tốt hơn GCE. Điều kiện thực nghiệm được lựa chọn để phân tích Cu^{2+} là: dung dịch nền đệm acetate 0,1 M, pH = 3; 10 μL huyền phù ZIF-67/rGO (1 mg/mL trong ethanol) dùng để biến tính điện cực, biên độ xung 0,015 V, bước nhảy thế 0,005 V, thời gian làm giàu 180 s, thế làm giàu -0,2 V. Giới hạn phát hiện (LOD) của phương pháp này là 44,13 ppb. Kết quả cho thấy, phương pháp này có độ tin cậy cao và có thể dùng để xác định các mẫu thực tế.

Từ khóa - Điện hóa hòa tan; đồng; cá hộp; ZIF-67/rGO; ZIF-67/rGO/GCE

1. Đặt vấn đề

Các sản phẩm đóng hộp đang rất được ưa chuộng trên thị trường do tính tiện dụng của nó. Tuy nhiên việc tiêu thụ quá nhiều các sản phẩm đóng hộp này có thể dẫn đến tích tụ quá mức các kim loại nặng trong cơ thể, trong đó có đồng. Nơi tập trung đồng chủ yếu trong cơ thể động vật là gan, cơ và xương. Mặc dù đồng là nguyên tố vi lượng cần thiết cho sự hình thành của enzyme trong cơ thể con người nhưng việc tiêu thụ quá nhiều đồng có thể gây tác dụng sinh lý độc hại trực tiếp hoặc gây tổn hại các mô sống [1].

Việc nhiễm độc đồng có thể xảy ra thông qua quá trình ăn uống trực tiếp những thực phẩm có hàm lượng đồng cao hoặc gián tiếp từ các lon đồng đựng thực phẩm. Các dấu hiệu ngộ độc đồng bao gồm buồn nôn, nôn mửa, tiêu chảy và đau dạ dày, nhức đầu, chóng mặt, suy nhược, có vị kim loại trong miệng [2]. Các ảnh hưởng nghiêm trọng hơn rất hiếm, nhưng vẫn có thể xảy ra như xơ gan và vàng da, bất thường về hồng cầu và các vấn đề về tim mạch và thậm chí có thể bị tử vong [3].

Hiện nay, có rất nhiều nghiên cứu về các phương pháp định lượng đồng trong các loại mẫu phân tích khác nhau, chẳng hạn như: phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [4], phương pháp quang phổ phát xạ cảm ứng plasma (ICP – OES) [5], và các phương pháp điện hóa [6, 7]. Mặc dù các phương pháp hiện đại này cho kết quả phân

Abstract - The ZIF-67/rGO material was synthesized and employed to modify the glassy carbon electrode (GCE) to determine the copper ion in canned fish samples. The morphology and characterization of ZIF-67/rGO material sample were evaluated by physicochemical methods such as FT-IR, Raman, XRD and SEM images illustrates that the material was successfully synthesized with the polyhedral ZIF-67 particles uniformly distributed on the rGO sheets. Experimental results show that ZIF-67/rGO/GCE exhibits a higher ability to quantitatively determine Cu^{2+} than bare GCE. The chosen experimental parameters for the quantification of Cu^{2+} are as follows: acetate 0.1M buffer pH = 3, 10 μL of ZIF-67/rGO suspension (1mg/mL in ethanol) to modify the GCE surface, pulse amplitude of 0.015V, potential step 0.005V, deposition time of 180s, deposition potential of -0.2V. The limit of detection (LOD) of this method is 44.13ppb. Analytical results show that, this proposed method is highly reliable and can be used for real samples.

Key words - Differential pulsed anodic stripping voltammetry; copper; canned fish; ZIF-67/rGO; ZIF-67/rGO/GCE.

tích có độ chính xác cao nhưng chi phí đầu tư cho thiết bị rất lớn và thời gian thu kết quả lâu do quá trình chuẩn bị mẫu phức tạp. Trong khi đó, phương pháp điện hóa, cụ thể là phương pháp volt-ampere hòa tan anode xung vi phân (DP-ASV) đang được các nhà khoa học quan tâm vì quá trình chuẩn bị mẫu nhanh, dễ tiến hành nhưng vẫn cho kết quả với độ tin cậy cao [8]. GCE là loại điện cực thường được sử dụng trong phân tích điện hóa. Tuy nhiên, GCE có nhược điểm là quá trình chuyển electron trên bề mặt điện cực xảy ra chậm, nên hiện nay nhiều vật liệu nano khác nhau đã được sử dụng để biến tính bề mặt GCE nhằm tăng khả năng định lượng các ion kim loại, bao gồm các oxide kim loại [9], than sinh học [10]. Những vật liệu nano này thường chứa các nhóm chức R-NH₂, R-OH và R-SH có ái lực cao với Cu^{2+} .

Gần đây, các vật liệu khung cơ kim (MOF) cũng đang được quan tâm nghiên cứu để biến tính điện cực và tạo ra các cảm biến điện hóa nhờ vào những ưu điểm nổi trội của chúng như diện tích bề mặt cực lớn, độ xốp, độ bền cao và dễ tổng hợp. Đã có rất nhiều các cảm biến điện hóa được thiết kế nhờ biến tính các điện cực thông thường với các vật liệu MOF. Trong số những vật liệu MOF, vật liệu ZIF-67 có nhiều ưu điểm và có khả năng ứng dụng. ZIF-67 là hợp chất ZIF điển hình, được cấu tạo từ các cation Co^{2+} cấu trúc tứ diện liên kết với các phối tử imidazolate. Vật liệu này có độ ổn định nhiệt và độ bền hóa học cao. ZIF-67 có tiềm năng

¹ The University of Danang - University of Science and Education, Vietnam (Nguyen Thi Thy Nga, Hoang Thi Hong Uyen, Vo Thang Nguyen)

ứng dụng lớn trong nhiều lĩnh vực như lưu trữ khí, làm chất xúc tác dị thể và làm vật liệu hấp phụ [11 - 13] nhưng vẫn ít được ứng dụng trong điện hóa do vật liệu này có tính dẫn điện kém. Graphene oxide dạng khử (rGO) thường được sử dụng trong ngành công nghiệp điện tử và điện hóa nano vì nó thể hiện các ưu điểm nổi bật như độ dẫn điện cao, diện tích bề mặt lớn và ít thay đổi về mặt hóa học.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã biến tính GCE bằng vật liệu composite ZIF-67/rGO nhằm xác định hàm lượng của Cu^{2+} trong các mẫu cá hộp bằng phương pháp DP-ASV.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết của nhà sản xuất Xilong, Trung Quốc, bao gồm: Graphite bột, potassium permanganate (KMnO_4) 99%, sulfuric acid (H_2SO_4) 98%, phosphoric acid (H_3PO_4) 85%, hydrogen peroxide (H_2O_2) 30%, hydrochloric acid (HCl) 36%, ethanol 96° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), ascorbic acid (vitamin C) 99%, cobalt nitrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) 99%, potassium chloride 99% (KCl), acetic acid (CH_3COOH) 99%, sodium acetate (CH_3COONa) 99%. Dung dịch chuẩn gốc Cu^{2+} 1000 ppm và 2- methylimidazole 99% được mua từ hãng Merck.

2.2. Tổng hợp vật liệu

2.2.1. Tổng hợp graphene oxide dạng khử (rGO)

Trước hết, vật liệu graphite oxide (GrO) được tổng hợp dựa trên quy trình do Tour đề xuất [14]. Theo đó, một hỗn hợp tỷ lệ 9: 1 (v: v) gồm H_2SO_4 đặc/ H_3PO_4 đặc (360: 40 mL) được cho vào cốc 1000 mL, và khuấy đều trong chậu nước đá trong 10 phút. Sau đó cho 3 g graphite, rồi thêm rất từ từ 18 g KMnO_4 vào cốc đang khuấy. Đun cách thủy cốc nói trên ở 50°C trong 12 giờ. Sau 12 giờ, để cốc hạ nhiệt về nhiệt độ phòng rồi đổ 400 mL nước cất được đông đá vào cốc dung dịch nói trên và khuấy đều. Tiếp tục thêm 3 mL H_2O_2 30% vào cốc sao cho hỗn hợp có màu vàng tươi. Để hỗn hợp nguội về nhiệt độ phòng rồi ly tâm và rửa chất rắn nhiều lần với dung dịch HCl, ethanol và nước cất. Sản phẩm rắn GrO được làm khô ở môi trường chân không 12 giờ.

Siêu âm 0,1 g GrO (đã nghiền mịn) trong 100 mL nước cất 3 giờ thu được huyền phù graphene oxide (GO). Tiếp theo, thêm vào đó 0,5 g ascorbic acid và khuấy hỗn hợp trong 1 giờ ở 95°C. Ly tâm và rửa sản phẩm 3 lần bằng ethanol, chất rắn sau đó được sấy khô ở 80°C trong 12 giờ để thu được rGO màu đen.

2.2.2. Tổng hợp ZIF-67/rGO

ZIF-67/rGO được tổng hợp dựa theo quy trình của Akash Deep [15]. Trước hết, chuẩn bị huyền phù rGO bằng cách hòa tan 45 mg rGO (đã nghiền mịn) trong 20 mL nước cất và siêu âm hỗn hợp trong 2 giờ. Sau đó thêm 5,5 g 2-methylimidazole vào dung dịch rồi khuấy đều.

Hòa tan 450 mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ vào 3mL nước cất rồi cho vào hỗn hợp trên. Khuấy hỗn hợp thu được trong vòng 6 giờ ở nhiệt độ phòng, sau đó ly tâm và rửa kết tủa bằng nước cất (2 lần) và methanol (1 lần). Vật liệu ZIF-67/rGO màu tím đậm thu được sau khi sấy chân không ở 80°C trong 12 giờ.

2.3. Khảo sát tính chất lý hóa đặc trưng của vật liệu

Phổ hồng ngoại của các vật liệu được xác định bằng máy quang phổ hồng ngoại, JASCO FT/IR-6800 (JASCO Analytical Instruments, Mỹ), phổ Raman được đo trên kính hiển vi Raman Xplora Plus, Horiba (Mỹ) với bước sóng kích thích 532 nm. Hình thái của vật liệu được chụp từ kính hiển vi điện tử quét SEM JSM-6010PLUS/LV (JEOL) có tích hợp đầu đo EDS. Phổ XRD được đo trên máy phân tích nhiễu xạ tia X Bruker D8-Advance với tia $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1514$ nm).

2.4. Phương pháp điện hóa

Các phép đo điện hóa được tiến hành trên máy điện hoá CPAHH5 với hệ ba điện cực bao gồm: điện cực làm việc (GCE, ZIF-67/rGO/GCE), điện cực so sánh Ag/AgCl (3 M KCl), và điện cực phụ trợ dây Pt.

Trước khi thực hiện biến tính, GCE được làm sạch bằng cách đánh bóng bằng bột nhôm oxide (0,05 μm). Huyền phù ZIF-67/rGO trong ethanol thu được bằng cách đánh siêu âm 10 mg vật liệu trong 10 mL ethanol trong vòng 1 giờ. Sau đó phủ lần lượt 5 μL huyền phù này lên bề mặt GCE và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng.

Các phép đo điện hóa được thực hiện trong 50 mL dung dịch đệm chứa Cu^{2+} ở những nồng độ khác nhau. pH của các mẫu đo được thay đổi bằng dung dịch HCl hoặc NaOH.

Các phép đo DP-ASV được thực hiện như sau: quá trình làm giàu được thực hiện ở -0,2 V trong những khoảng thời gian khác nhau, sau đó, điện cực được để cho nghỉ trong vòng 10 s. Đường cong DP-ASV được ghi lại trong phạm vi quét thế từ -0,2 V đến 0,6 V với biên độ, bước nhảy điện thế nhất định. Sau mỗi phép đo, điện cực được làm sạch bằng cách giữ điện thế ở 0,6 V trong 120 s trong điều kiện khuấy trộn để loại bỏ phần kim loại còn sót lại trên bề mặt và kích hoạt lại điện cực. Tất cả các quá trình điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

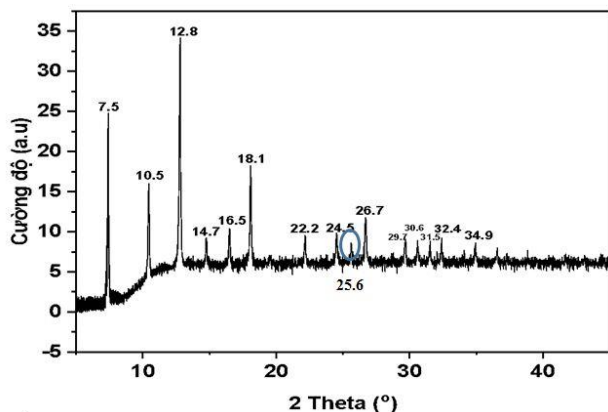
Các mẫu cá hộp của các hãng sản xuất khác nhau được mua từ siêu thị. Cá hộp sau khi mua về được thấm khô dầu và nghiền mịn. Sau đó, cho 0,6 gam mẫu vào ống phá mẫu Teflon, thêm tiếp 10 mL dung dịch HNO_3 đặc và 1,5 mL H_2O_2 30%. Tiến hành nung mẫu ở 150 °C trong 2 giờ. Cuối cùng mẫu được định mức 100 mL bằng dung dịch đệm acetate 0,1 M.

3. Kết quả và thảo luận

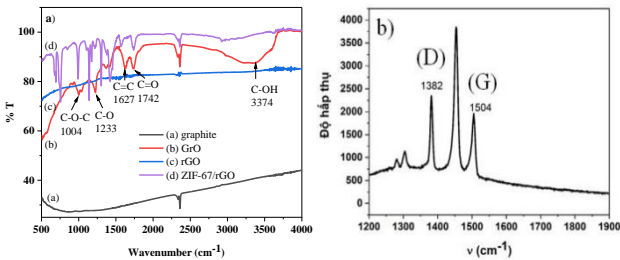
3.1. Đặc trưng tính chất của vật liệu

Các đặc trưng hóa lý của vật liệu được phân tích từ các phổ FT-IR, Raman, XRD, SEM và EDS.

Phổ XRD của ZIF-67/rGO được mô tả ở Hình 1. Có thể thấy, các đỉnh đặc trưng của ZIF-67/rGO được thể hiện ở các giá trị 2θ tương ứng lần lượt là 7,5° (011); 10,5° (002); 12,8° (112); 14,7° (022); 16,5° (013); 18,1° (222); 22,2° (114); 24,5° (233); 26,7° (134); 29,7° (044); 30,6°; 31,5° (244); 32,4° (235) và 34,9°. Ngoài ra, một peak có cường độ nhỏ 2θ ở 25,6°, ứng với mặt phản xạ 002, là đỉnh đặc trưng của rGO (số CCDC #671073) [15]. Cường độ đỉnh này nhỏ là do rGO trong vật liệu có cấu trúc đơn lớp.



Hình 1. Phổ XRD của ZIF-67/rGO

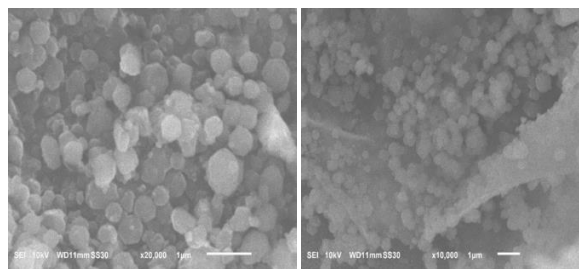


Hình 2. a) Phổ FT-IR của các vật liệu và b) phổ Raman của ZIF-67/rGO

Phổ FT-IR (Hình 2a) của các vật liệu cho thấy đã oxy hóa thành công bột graphite thành GrO khi xuất hiện các đỉnh đặc trưng tương ứng với các dao động hóa trị của các liên kết O-H trong alcohol, carboxylic acid hoặc của các phân tử nước hấp phụ vật lý; C=O trong nhóm carbonyl của các nhóm aldehyde, acid hoặc ketone; C-O trong nhóm epoxide. Đồng thời các dao động đặc trưng của các nhóm chức chứa oxygen này cũng bị giảm đáng kể trong phổ FT-IR của rGO cho thấy sự khử thành công GrO thành rGO. Tuy nhiên các đỉnh này không biến mất hoàn toàn khi vẫn còn xuất hiện 2 đỉnh với cường độ nhỏ ở 1714 cm^{-1} và 1559 cm^{-1} đại diện cho dao động hóa trị của các liên kết C=O và C=C chứng tỏ GrO không bị khử hoàn toàn bởi ascorbic acid. Phổ FT-IR của ZIF-67/rGO cũng xuất hiện các dao động đặc trưng của các nhóm chức có trong ZIF-67 trong khoảng 690 – 1500 cm^{-1} , thể hiện cho các dao động biến dạng của liên kết C=N, C=C trong vòng thơm, dao động hóa trị của C-H và của Co-N, tương tự với kết quả đã được công bố [15].

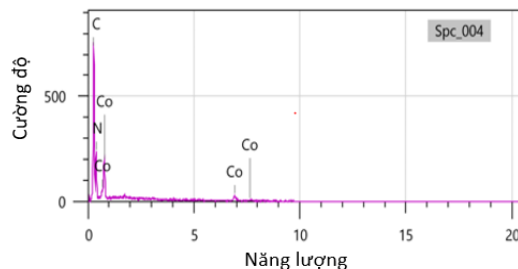
Quang phổ Raman (Hình 2b) cũng được sử dụng để nghiên cứu các chế độ dao động của cấu trúc carbon trong vật liệu ZIF-67/rGO. Mẫu ZIF-67/rGO được đặc trưng với hai đỉnh nổi bật ở 1382 cm^{-1} và 1504 cm^{-1} , tương ứng với các dải tần D và G của rGO. Theo đó, dải D biểu thị khiếm khuyết trong cấu trúc graphite tăng từ rung động ngoài mặt phẳng trong khi dải G bắt nguồn từ rung động trong mặt phẳng của liên kết C-C từ orbital sp^2 biểu thị cấu trúc graphite, và tỉ lệ I_D/I_G là 1,38 trong vật liệu này thể hiện sự bóc tách vật liệu graphite thành các đơn lớp.

Hình thái của vật liệu được đánh giá qua hình ảnh SEM (Hình 3). Có thể thấy, các hạt ZIF-67 có cấu trúc đa diện với kích thước khoảng 300 – 500 nm được phân tán đều trên mặt phẳng rGO.



Hình 3. Ảnh SEM ở hai độ phóng đại của ZIF-67/rGO

Kết quả chụp phổ EDS của ZIF-67/rGO (Hình 4) cũng được ghi nhận với tỷ lệ hàm lượng của các nguyên tố tương ứng là: C (65,32%); N (27,18%) và Co (7,51%).

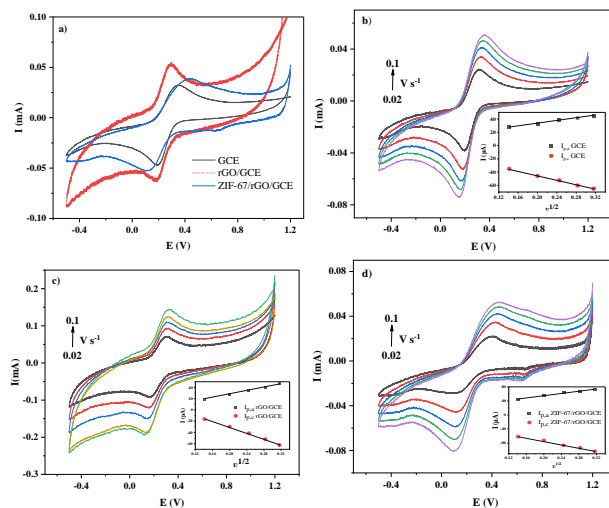


Hình 4. Phổ EDS của vật liệu ZIF-67/rGO

3.2. Định lượng Cu^{2+} bằng phương pháp DP-ASV sử dụng ZIF-67/rGO/GCE

3.2.1. Xác định diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của các điện cực

Việc biến tính điện cực có thể làm thay đổi diện tích bề mặt của điện cực. Để so sánh diện tích bề mặt của các điện cực, chúng tôi tiến hành quét volt-ampere vòng tuần hoàn (CV) dung dịch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mM. Kết quả được thể hiện qua Hình 5.



Hình 5. a) CV của dung dịch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mM + KCl 0,1 M ở tốc độ quét 0,02 V/s và đồ thị tuyến tính của $I_{p,a}$; $I_{p,c}$ với $v^{1/2}$ trên (b) GCE, (c) rGO/GCE, (d) ZIF-67/rGO/GCE

Kết quả đồ CV cho thấy, quá trình oxy hóa – khử của $\text{Fe}^{3+/2+}$ xảy ra thuận nghịch hóa học trên tất cả các điện cực với $E_p^{\text{oxh}} = 0,298 \text{ V} \div 0,434 \text{ V}$ và $E_p^{\text{khử}} = 0,118 \text{ V} \div 0,191 \text{ V}$, và cường độ dòng oxy hóa – khử của $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ tăng dần theo thứ tự: GCE < rGO/GCE < ZIF-67/rGO/GCE. Điều này chứng tỏ ZIF-67/rGO/GCE có thể

thúc đẩy hiệu quả quá trình vận chuyển electron trên bề mặt của GCE nên hoạt động điện hóa ổn định hơn.

Diện tích bề mặt điện hoạt của các điện cực được xác định từ phương trình Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2}$$

Trong đó, I_p : cường độ dòng tại vị trí đỉnh; n : số electron trao đổi ($n=1$ đối với hệ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$); A (cm^2): diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực; D : hệ số khuếch tán của ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ trong dung dịch ($D = 7,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$); C : nồng độ mol/ cm^3 của ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}/\text{cm}^3$) và v (V/s): tốc độ quét thế CV. Sự phụ thuộc tuyến tính giữa I_p và $v^{1/2}$ được thể hiện ở Hình 5b, 5c, 5d và diện tích bề mặt hoạt động điện hóa của điện cực được xác định thông qua hệ số góc của phương trình tuyến tính thu được, thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1. Diện tích bề mặt hoạt động của các điện cực

		Điện cực		
		GCE	rGO/GCE	ZIF67/rGO/GCE
Diện tích bề mặt hoạt động điện hóa (cm^2)	Theo cực đại dòng anode	0,047	0,066	0,073
	Theo cực đại dòng cathode	0,028	0,042	0,042

Qua Bảng 1 ta thấy với GCE diện tích bề mặt hoạt động điện hóa đối với quá trình oxy hóa và quá trình khử gần tương đương nhau nên quá trình oxy hóa khử $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ trên GCE là quá trình thuận nghịch. Biến tính GCE bằng rGO làm diện tích bề mặt hoạt động điện hóa tăng lên đáng kể, gấp 1,4 lần so với diện tích tính theo GCE. Biến tính GCE bằng ZIF-67/rGO lại cho diện tích bề mặt hoạt động điện hóa lớn gấp 1,55 lần tính theo cực đại dòng anode và lớn gấp 1,5 lần so với diện tích tính theo cực đại dòng cathode của GCE chưa biến tính. Diện tích bề mặt hoạt động lớn sẽ giúp kết quả phân tích lượng vết ion kim loại tốt hơn.

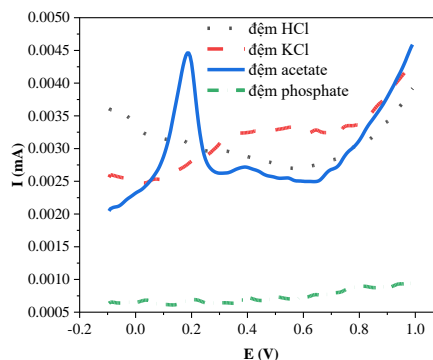
3.2.2. Ảnh hưởng của dung dịch nền

Để lựa chọn dung dịch nền phù hợp, cho tín hiệu dòng hòa tan tốt nhất và ổn định nhất đối với ion kim loại Cu^{2+} , các dung dịch nền khác nhau (đệm acetate: ABS, đệm phosphate: PBS, potassium chloride: KBS, chlorhydric acid: CBS) có nồng độ 0,1 M đã được khảo sát. Kết quả được trình bày ở Bảng 2 và Hình 6.

Có thể thấy, thành phần của dung dịch nền không chỉ ảnh hưởng đến giá trị dòng đỉnh mà còn làm dịch chuyển đỉnh peak. Trong đó, dung dịch đệm acetate cho tín hiệu rõ ràng nhất. Vì vậy, ABS 0,1 M được chọn làm dung dịch nền tối ưu.

Bảng 2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của dung dịch nền khác nhau

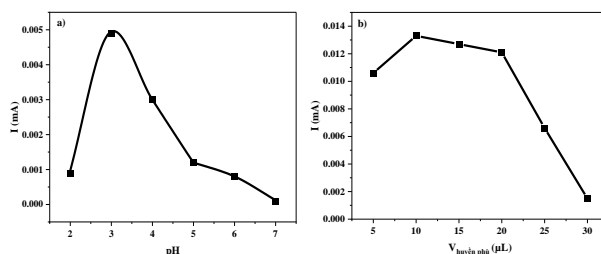
Dung dịch nền	$I_{p,a}$ (mA)	$E_{p,a}$ (V)
ABS	0,002	0,183
PBS	-	-
KBS	-	-
CBS	0,0006	0,347



Hình 6. Phổ đồ DP-ASV của Cu^{2+} 100 ppb + các dung dịch nền khác nhau

3.2.3. Ảnh hưởng của pH

Để lựa chọn pH tốt nhất cho phép đo, ảnh hưởng của pH đến giá trị cường độ dòng đỉnh của Cu^{2+} đã được khảo sát trong các dung dịch có pH tăng dần từ 2 đến 7. Các đường DP-ASV trong dung dịch Cu^{2+} 100 ppb ở các pH khác nhau được trình bày trên Hình 7a.



Hình 7. a) Ảnh hưởng của pH đến $I_{p,a}$ của dung dịch Cu^{2+} 100 ppb + ABS 0,1 M, b) Ảnh hưởng của thể tích huyền phù ZIF-67/rGO dùng biến tính GCE đến $I_{p,a}$ của Cu^{2+} 1 ppm + ABS 0,1 M; thời gian làm giàu 120 s

Từ Hình 7a có thể thấy, giá trị $I_{p,a}$ của dung dịch Cu^{2+} tăng khi tăng pH từ 2 đến 3. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng pH thì dòng đỉnh hòa tan giảm. Tại giá trị pH 3 cho $I_{p,a}$ cao nhất nên dung dịch đệm acetate pH 3 được chọn để thực hiện các thí nghiệm khảo sát Cu^{2+} tiếp theo.

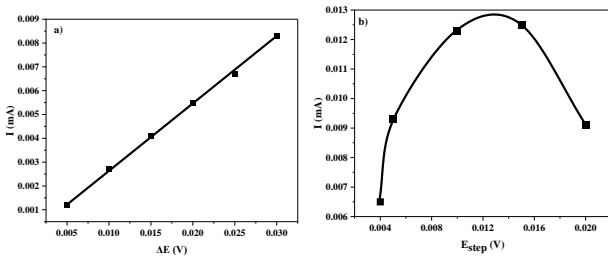
3.2.4. Ảnh hưởng của thể tích huyền phù ZIF-67/rGO phủ lên GCE

Khối lượng ZIF-67/rGO dùng để biến tính GCE được thay đổi trong khoảng từ 5 µg đến 30 µg, tương ứng với thể tích huyền phù từ 5 µL đến 30 µL (1 mg/mL). Các kết quả ở Hình 7b cho thấy $I_{p,a}$ của Cu^{2+} đạt giá trị cực đại ở thể tích huyền phù là 10 µL. Khi tăng lượng vật liệu ZIF-67/rGO trên GCE sẽ làm tăng các tâm hấp phụ kim loại, dẫn đến sự tích lũy của các ion kim loại trên GCE biến tính cũng tăng. Do đó, giá trị dòng đỉnh cũng tăng. Tuy nhiên, tiếp tục tăng thêm lượng ZIF-67/rGO sẽ gây ra sự giảm tín hiệu dòng đỉnh hòa tan của các ion kim loại là do độ dày của màng càng lớn làm tăng điện trở của màng, ngăn cản sự chuyển electron của các ion kim loại. Như vậy, trong nghiên cứu này thể tích huyền phù ZIF-67/rGO được sử dụng để phủ lên GCE là 10 µL (1 mg/mL).

3.2.5. Ảnh hưởng của biên độ xung (ΔE) và bước nhảy thế (Estep)

Việc khảo sát, lựa chọn các thông số kỹ thuật xung phù hợp sẽ góp phần cải thiện đáng kể độ nhạy của việc định lượng đồng bằng phương pháp DP-ASV. Hình 8a cho thấy

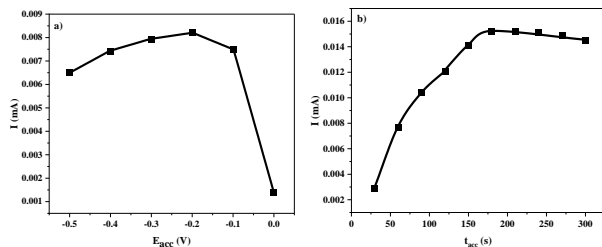
khi ΔE tăng thì $I_{p,a}$ của đồng tăng. Tuy nhiên khi $\Delta E > 0,015$ V thì $I_{p,a}$ của đồng có xu hướng đoảng rộng làm giảm độ phân giải đỉnh. Điều này cũng xảy ra tương tự khi $E_{step} > 0,005$ V (Hình 8b). Do đó, ΔE 0,015 V và E_{step} 0,005 V được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 8. Sự phụ thuộc giữa $I_{p,a}$ của dung dịch Cu^{2+} 1 ppm + ABS 0,1 M (pH 3) vào a) ΔE và b) vào E_{step}

3.2.6. Ảnh hưởng của thế làm giàu (E_{acc}) và thời gian làm giàu (t_{acc})

Kết quả thí nghiệm trình bày ở Hình 9a cho thấy ở thế điện phân dương hơn -0,1 V hiệu quả làm giàu thấp. Giá trị $I_{p,a}$ cao hơn và khá ổn định ở những thế âm hơn -0,1 V và đạt cực đại tại -0,2 V. Vì vậy, giá trị thế -0,2 V được chọn là thế làm giàu tối ưu khi khảo sát Cu^{2+} .

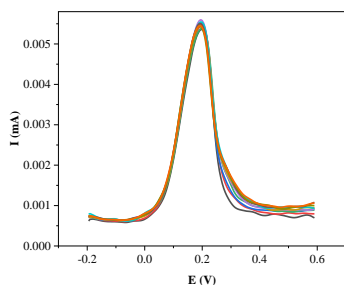


Hình 9. Sự phụ thuộc giữa $I_{p,a}$ vào E_{acc} (hình a) và vào t_{acc} (hình b) trong dung dịch chứa Cu^{2+} 1 ppm + ABS 0,1 M (pH = 3)

Hình 9b cho thấy khi tăng t_{acc} thì lượng chất phân tích được tập trung lên bề mặt ZIF-67/rGO/GCE càng nhiều nên sẽ làm tăng $I_{p,a}$. Tuy nhiên, khi $t_{acc} > 180$ giây thì $I_{p,a}$ giảm chậm. Điều này có thể được giải thích là do các tâm hấp phụ kim loại trên bề mặt ZIF-67/rGO/GCE đã bị chiếm hết khi kéo dài t_{acc} . Vì vậy, t_{acc} 180 giây được chọn là thời gian làm giàu tối ưu.

3.2.7. Đánh giá độ bền, độ lặp lại của ZIF-67/rGO/GCE

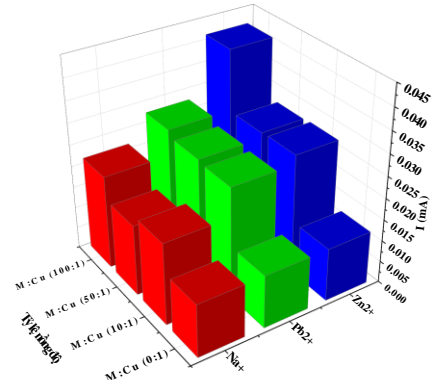
Độ bền của ZIF-67/rGO/GCE sẽ được khảo sát bởi giá trị độ lặp lại của phép đo DP-ASV. Độ lệch chuẩn tương đối (%RSD) thu được khi đo lặp lại 10 lần dung dịch Cu^{2+} 300 ppb là 1,76%. Kết quả này cho thấy ZIF-67/rGO/GCE có độ lặp lại tốt khi khảo sát đồng. Kết quả đo độ lặp lại được thể hiện qua Hình 10.



Hình 10. Phổ DP-ASV của dung dịch Cu^{2+} 300 ppb + ABS 0,1 M (pH = 3) khi tiến hành quét 10 lần

3.2.8. Ảnh hưởng của các ion kim loại khác

Một số ion kim loại như Na^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} có thể có mặt trong các đối tượng mẫu thật. Những ion này có thể gây ảnh hưởng khi xác định hàm lượng Cu^{2+} bằng phương pháp DP-ASV. Vì vậy, chúng tôi tiến hành khảo sát sự có mặt của những ion lạ này ở nồng độ gấp 10; 50 và 100 lần so với nồng độ của Cu^{2+} . Mức độ cản trở của các ion được xác định qua giá trị sai số tương đối. Nếu sai số tương đối khi có mặt các ion cản trở lớn hơn 10% thì xem như ion đó có ảnh hưởng đến kết quả định lượng Cu^{2+} . Kết quả được trình bày ở Hình 11.

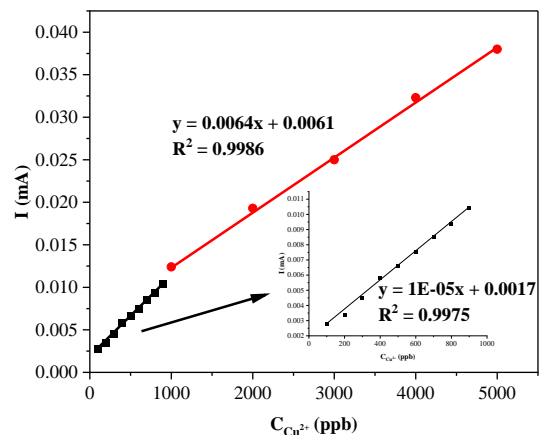


Hình 11. Sự ảnh hưởng của một số ion kim loại đến cường độ dòng đỉnh của Cu^{2+}

Có thể thấy rằng sự có mặt của các ion Na^+ , Pb^{2+} và Zn^{2+} làm tăng tín hiệu dòng đỉnh của Cu^{2+} lên rất nhiều.

3.2.9. Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Để có thể áp dụng điện cực biến tính vào phân tích xác định hàm lượng đồng trong các mẫu thật, khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện (LOD) của phép đo đã được đánh giá. Đường chuẩn được xây dựng trong khoảng nồng độ Cu^{2+} từ 100 ppb đến 5 ppm và được thể hiện trên Hình 12.



Hình 12. Các đường chuẩn $I_{p,a}$ theo nồng độ Cu^{2+} trong hai khoảng nồng độ

Từ Hình 12 có thể thấy, $I_{p,a}$ tăng khi nồng độ Cu^{2+} tăng, tuy nhiên đường chuẩn được tách thành 2 khoảng tương ứng với giá trị nồng độ Cu^{2+} từ 100 ppb đến 900 ppb và từ 1 ppm đến 5 ppm. Phương trình hồi quy tuyến tính được thể hiện như sau:

$$I_{p,Cu^{2+},1} = 10^{-5}C_{Cu^{2+}} + 0,0017; R^2 = 0,9975$$

$$(C_{Cu^{2+}} = 100 - 900 \text{ ppb})$$

$$I_{pCu^{2+},2} = 0,0064C_{Cu^{2+}} + 0,0061; R^2 = 0,9986$$

$$(C_{Cu^{2+}} = 1 - 5 \text{ ppm})$$

LOD tính được trong khoảng nồng độ của Cu^{2+} từ 100 ppb đến 900 ppb là 44,13 ppb (LOD = $3 \times SD/a$, trong đó SD: độ lệch chuẩn của độ đáp ứng và a: hệ số góc của đường tuyến tính).

3.2.10. Phân tích mẫu thật

Để xác định hàm lượng của Cu^{2+} trong hai mẫu cá hộp thương mại của các hãng khác nhau, chúng tôi sử dụng phương pháp DP-ASV đã khảo sát và đối sánh kết quả với phương pháp chuẩn AAS.

Ngoài các mẫu thực tế, mẫu kiểm soát chứa Cu^{2+} 1 ppm cũng được tiến hành song song để đánh giá độ thu hồi của phương pháp bằng cách thực hiện cùng quy trình phá mẫu cá hộp. Kết quả cho thấy hiệu suất thu hồi của Cu^{2+} là 100,33%.

Đồng thời, phương pháp thêm chuẩn cũng được chúng tôi áp dụng khi xác định hàm lượng Cu^{2+} với nồng độ Cu^{2+} được thêm vào các mẫu cá hộp là 1 ppm nhằm xác định sự ảnh hưởng của các ion khác có trong nền mẫu. Kết quả phân tích ở Bảng 6 cho thấy ít có sự chênh lệch về kết quả ở cả hai phương pháp DP-ASV và AAS với hiệu suất thu hồi trung bình của Cu^{2+} nằm trong khoảng từ 98,4% đến 100,7% khi sử dụng phương pháp DP-ASV và từ 96,3% đến 97,9% đối với phương pháp AAS. Điều này chứng tỏ rằng phương pháp được đề xuất bị ảnh hưởng của những chất nền rất ít và ZIF-67/rGO/GCE có thể ứng dụng để xác định hàm lượng Cu^{2+} trong các loại cá hộp thương mại với độ chính xác cao.

Bảng 6. Kết quả phân tích mẫu thật

Mẫu cá hộp	Nồng độ Cu^{2+} được thêm vào (ppm)	Hàm lượng Cu^{2+} (mg/kg) theo DP-ASV	Hiệu suất thu hồi (%)	Hàm lượng Cu^{2+} (mg/kg) theo AAS	Hiệu suất thu hồi (%)
Cá hộp 1	0	0,207	-	0,240	-
	1	1,214	100,7	1,203	96,3
Cá hộp 2	0	0,285	-	0,299	-
	1	1,269	98,4	1,278	97,9

4. Kết luận

Qua kết quả phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu cho thấy ZIF-67/rGO đã được tổng hợp thành công. Việc biến tính GCE bằng ZIF-67/rGO đã góp phần nâng cao khả năng xác định hàm lượng Cu^{2+} bằng phương pháp DP-ASV trong dung dịch đệm acetate. Phương pháp phân tích này đã được sử dụng để phân tích hai mẫu cá hộp thương mại và cho thấy kết quả thu được là phù hợp với phương pháp đối sánh AAS.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Khoa học công nghệ, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng trong đề tài mã số T2023-KN-22.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] F. Courchesne, N. Kruyts, and P. Legrand, "Labile zinc concentration and free copper ion activity in the rhizosphere of forest soils", *Environ Toxicol Chem*, vol. 25, no. 3, pp.635-642, 2006.
- [2] V. Chandrasekhar *et al.*, "Novel chemosensor for the visual detection of copper (II) in aqueous solution at the ppm level", *Inorg Chem*, vol. 51, no. 16, pp.8664-8666, 2012.
- [3] H. Y. Yee, J. F. Goodwin, "Simultaneous determination of copper and iron in a single aliquot of serum", *Clin Chem*, vol. 20, no. 2, pp. 188-191, 1974.
- [4] CES, "EN 14084 - Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion," no. december, p. 16, 2003.
- [5] "EN 16943:2017 - Foodstuffs - Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, phosphorus, potassium, sodium, sulfur and zinc by ICP-OES", <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/9949b1f8-a859-4a3f-8f8f-46be5ffe8fdf/en-16943-2017> [accessed Mar. 25, 2022].
- [6] N. V. Hop, B. T. N. Bich, N. H. Phong, and V. T. B. Van, "Determination of cadmium, lead and copper by anodic stripping voltammetry using mercury film electrode on paste carbon support", *Hue University Journal of Science (HU JOS)*, vol. 74B, no. 5, pp 65-74, 2012.
- [7] Y. Wei *et al.*, "SnO₂/reduced graphene oxide nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (II), lead (II), copper (II), and mercury (II): An interesting favorable mutual interference", *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 1, pp. 1034-1041, 2012.
- [8] C. Zhu, G. Yang, H. Li, D. Du, and Y. Lin, "Electrochemical Sensors and Biosensors Based on Nanomaterials and Nanostructures", *Analytical Chemistry*, vol. 87, no. 1, pp. 230-249, 2015.
- [9] W. Liu, "Preparation of a Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Determination of Cadmium (II), Lead (II), Copper (II), and Mercury (II) in Water," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, pp. 5392-5403, 2017.
- [10] M. F. Bergamini *et al.*, "Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar", *Food Chemistry*, vol. 171, pp. 426-431, 2015.
- [11] L. Yang, L. Yu, M. Sun, and C. Gao, "Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate", *Catalysis Communications*, vol. 54, pp. 86-90, 2014.
- [12] P. M. Usov, C. McDonnell-Worth, F. Zhou, D. R. MacFarlane, and D. M. D'Alessandro, "The Electrochemical Transformation of the Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 in Aqueous Electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 153, pp. 433-438, 2015.
- [13] G. Zhong, D. Liu, and J. Zhang, "The application of ZIF-67 and its derivatives: Adsorption, separation, electrochemistry and catalysts", *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 5, pp. 1887-1899, 2018.
- [14] D. C. Marcano *et al.*, "Improved Synthesis of Graphene Oxide", *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806-4814, 2010.
- [15] S. Sundriyal, V. Shrivastav, H. Kaur, S. Mishra, and A. Deep, "High-Performance Symmetrical Supercapacitor with a Combination of a ZIF-67/rGO Composite Electrode and a Redox Additive Electrolyte", *ACS Omega*, vol. 3, no. 12, pp. 17348-17358, 2018.