BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Nguyễn Thị Kim Ngân

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC CARBON NHÃO BIẾN TÍNH VỚI MOF FeBTC, CuBTC VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH AMOXICILLIN, ENROFLOXACIN TRONG NƯỚC MẶT

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

HÀ NỘI, 2025

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1.Người hướng dẫn : TS. Phạm Thị Hải Yến
2.Người hướng dẫn: PGS.TS. Vũ Thị Thu Hà

Phản biện 1:.....

Phản biện 2:.....

Phản biện 3:.....

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ……. giờ ……., ngày …….. tháng …….. năm ……..

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ

2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

Kháng sinh ra đời từ năm 1928 đã cứu sống hàng triệu người nhưng việc lạm dụng, đặc biệt trong chăn nuôi, dẫn đến tồn dư trong môi trường và gia tăng vi khuẩn kháng kháng sinh. Việt Nam nằm trong nhóm quốc gia có tỷ lệ kháng kháng sinh cao nhất. Dư lượng kháng sinh như amoxicillin, enrofloxacin... được phát hiện trong nước thải, nước mặt và nước uống, dù enrofloxacin đã bị cấm ở một số nước.

Các phương pháp phân tích hiện đại như HPLC, LC-MS, GC-MS có độ chính xác cao nhưng chi phí lớn, phức tạp và khó triển khai ngoài thực địa. Ngược lại, phương pháp điện hóa đơn giản, chi phí thấp, cho phép phân tích nhanh tại hiện trường. MOFs, đặc biệt MOF–FeBTC và MOF–CuBTC, là vật liệu tiềm năng cho cảm biến điện hóa nhờ diện tích bề mặt lớn, khả năng tương tác cao, giúp tăng độ nhạy và độ chọn lọc trong phân tích amoxicillin (AMX) và enrofloxacin (ENR).

Để kế thừa và phát triển hướng nghiên cứu về việc sử dụng vật liệu tiên tiến để biến tính điện cực nhằm xác định hàm lượng kháng sinh trong mẫu môi trường luận án tiến hành một nghiên cứu mới, phát triển các điện cực trên cơ sở MOF–FeBTC và MOF–CuBTC để phân tích kháng sinh amoxicillin, enrofloxacin với tên đề tài:***" Nghiên cứu chế tạo điện cực carbon nhão biến tính với MOF FeBTC, CuBTC và ứng dụng phân tích Amoxicillin, Enrofloxacin trong nước mặt"***. Hướng nghiên cứu này được thực hiện nhằm mục đích làm tăng độ nhạy, độ chọn lọc của phép phân tích từ đó góp phần nâng cao khả năng phân tích dư lượng các kháng sinh amoxicillin, enrofloxacin trong mẫu môi trường bằng phương pháp điện hóa

Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Mục tiêu của luận án là chế tạo các điện cực biến tính trên nền điện cực carbon nhão sử dụng vật liệu khung hữu cơ kim loại của tâm kim loại Cu và Fe và phối tử hữu cơ từ axit trimesic (BTC) có khả năng phân tích các kháng sinh amoxicillin và enrofloxacin trong mẫu môi trường với độ nhạy, độ chọn lọc cao, giới hạn phát hiện thấp.

Các nội dung nghiên cứu chính được tiến hành:

- Nghiên cứu chế tạo một số vật liệu MOFs, đánh giá tính chất hóa lý của chúng;
- Nghiên cứu chế tạo các điện cực carbon nhão biến tính với vật liệu MOFs, đánh giá tính chất điện hóa của chúng trong các điều kiện làm việc khác nhau;
- Nghiên cứu, đánh giá khả năng ứng dụng điện cực biến tính chế tạo được để phân tích hàm lượng các kháng sinh amoxicillin và enrofloxacin trong môi trường nước.

Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Đề tài phát triển sensor điện hóa nhạy cao để phân tích riêng lẻ và đồng thời enrofloxacin (bị cấm do ảnh hưởng sức khỏe) và amoxicillin (kháng sinh phổ biến) trong mẫu nước, góp phần kiểm soát ô nhiễm.

Kết quả cho thấy điện cực biến tính MOFs (CuBTC, FeBTC) cải thiện đáng kể độ nhạy, độ lặp lại và giới hạn phát hiện, cho phép phân tích ở nồng độ vết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

Đóng góp mới của luận án:

1.Đã ứng dụng điện cực (FeBTC)CPE để phân tích amoxicillin trong các mẫu nước máy và mẫu nước lấy từ Hồ Tây. Phương pháp phân tích có độ nhạy cao với giới hạn phát hiện nhỏ cỡ 0,107 μM.

2.Đã ứng dụng điện cực (CuBTC)CPE và điện cực hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC)CPE để phân tích enrofloxacin. Trong đó, điện cực hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC)CPE cho hiệu quả phân tích enrofloxacin tốt hơn với giới hạn phát hiện nhỏ là 3,00 nM.

3. Đã ứng dụng điện cực hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC)CPE để phân tích đồng thời hai amoxicillin và enrofloxacin trong nước. Lựa chọn được các điều kiện phân tích phân tích đồng thời hai kháng sinh nêu trên hiệu quả, tin cậy. Giới hạn phát hiện amoxicillin và enrofloxacin lần lượt là 5,24 μM và 0,03 μM.

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO ĐÃ XUẤT BẢN

LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. ***Thi Kim Ngan Nguyen***, *Tien Hung Nguyen, Manh B. Nguyen, Hoang Anh Nguyen, Thi Thu Ha Vu, Quoc Hung Le, Quang Hai Tran, and Thi Hai Yen Pham*, Synthesis of Nanostructured Mixed-Valence Fe(II,III) Metal- Organic Framework and Its Application in Electrochemical Sensing of Amoxicillin, *Journal of The Electrochemical Society, 2023 170 056505*
   Doi: 10.1149/1945-7111/acced6
2. ***Nguyen Thi Kim Ngan***, *Tien Dat Doan, Luu Huy Hieu, Nguyen Hoang Anh, Thi Thu Ha Vu, Quang Hai Tran, Ha Tran Nguyen, Thanh Binh Dang, Thi Hai Yen Pham, and Mai Ha Hoang*, Electrochemical nanocstructured CuBTC/FeBTC MOF composite sensor for enrofloxacin detection, *Beilstein Journal of nanotechnology **2024**, 15, 1522 – 1535*
   https://doi.org/10.3762/bjnano.15.120
3. *Đoàn Tiến Đạt, Phạm Thị Hải Yến,* ***Nguyễn Thị Kim Ngân****, Đoàn Tất Đạt, Trần Quang Hải , Hắc Thị Nhung, Hồ Thị Oanh, Nguyễn Đức Tuyển, Lê Quốc Hùng, Vũ Thị Thu Hà, Lê Thu Thảo, Hoàng Văn Hùng, Hoàng Mai Hà*, Nghiên cứu chế tạo điện cực dựa trên vật liệu khung hữu cơ kim loại CuBTC và FeBTC ứng dụng trong cảm biến điện hoá phát hiện đồng thời amoxicillin và enrofloxacin với độ nhạy và độ chọn lọc cao, *Hoá học và ứng dụng- số 3B(71)- 9/2024*

trong các mẫu nước nước máy và mẫu nước Hồ Tây với độ thu hồi nằm trong khoảng 91% đến 110%. LOD lần lượt là 3,0 nM, độ nhạy 56,1 μA/μM tương ứng với điện cực hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC)CPE .

4. Việc phân tích đồng thời enrofloxacin và amoxicilin đã được thử nghiệm ứng dụng điện cực hỗn hợp **(CuBTC)(FeBTC)CPE**. Tỉ lệ các MOFs phù hợp là CuBTC: FeBTC (%w/w) 5:10. Trong điều kiện phân tích tối ưu: dung dịch đệm PBS 0,1 M, pH = 10, thời gian hấp phụ 60 giây, tín hiệu peak của hai chất tách nhau tốt (ΔE = 0,21 V). Điện cực thể hiện sự tương quan tuyến tính tốt trong dải nồng độ từ 20 μM – 80 μM đối với AMX và từ 0,2 μM – 0,8 μM đối với ENR. Giới hạn phát hiện AMX và ENR lần lượt là 5,24 μM và 0,03 μM.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

Tổng quan gồm 26 trang, trình bày tổng quát về kháng sinh cụ thể là Amoxicillin (AMX) và Enrofloxacin (ENR), tác hại của chúng đối với con người, tình hình ô nhiễm kháng sinh/ dư lượng thuốc kháng sinh trong môi trường nước và thực phẩm. Tổng quan về các phương pháp xác định kháng sinh như sắc ký, điện hoá…, các vật liệu biến tính điện cực như nanocarbon, kim loại và oxit kim loại, hợp chất hữu cơ và polyme, vật liệu khung hữu cơ kim loại (metal organic frameworks – MOF) và các kỹ thuật biến tính điện cực trong quá trình phân tích kháng sinh. Tình hình nghiên cứu phân tích kháng sinh ở Việt Nam và thế giới bằng phương pháp điện hoá

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

Gồm 12 trang, trình bày các phương pháp để tổng hợp vật liệu MOF – CuBTC, MOF – FeBTC biến tính điện cực carbon bột nhão, cách chế tạo điện cực biến tính, các phương pháp đặc trưng cho vật liệu và bề mặt điện cực như: XRD, SEM, TEM, EDX, XPS, FT – IR, BET cho vật liệu MOF – CuBTC, MOF – FeBTC và điện cực biến tính (FeBTC)CPE, (CuBTC)CPE và điện cực hỗn hợp (CuBTC) (FeBTC)CPE. Các khảo sát điều kiện tối ưu cho tỉ lệ vật liệu biến tính, thành phần dung dịch chất điện ly, pH chất điện ly, thời gian hấp phụ cho quá trình phân tích kháng sinh AMX, ENR và phân tích đồng thời AMX, ENR trong dung dịch. Cách lấy mẫu nước thực tế, cách đánh giá đặc trưng của cảm biến (độ lặp, độ tái lặp, đường chuẩn, độ chọn lọc).

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất vật liệu MOFs

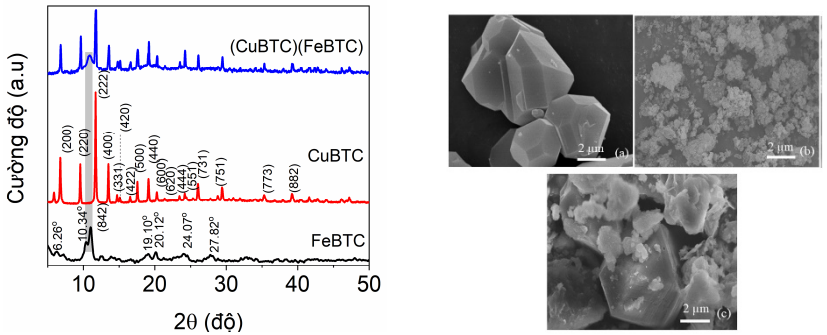
+ Đặc trưng tinh thể của MOFs

Hình 3.1 thể hiện giản đồ XRD của các vật liệu MOF, xuất hiện các đỉnh đặc trưng của vật liệu MOF – FeBTC ở các vị trí: 2θ ~ 4,10^o; 6,13^o; 10,26^o , 10,85^o, 19,10^o, 24,07^o, 27,82^o, đặc biệt là đỉnh 11,91^o là đặc trưng cho vật liệu đang xét. Các đỉnh đặc trưng của vật liệu MOF – CuBTC ở các

vị trí: 6,77°; 9,65°; 11,73°; 14,76°. Điều này cho thấy tinh thể CuBTC có cấu trúc dạng lập phương.

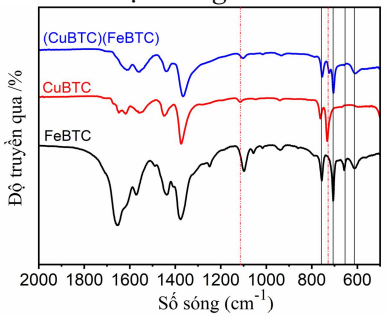
+ Đặc trưng hình thái học của MOFs

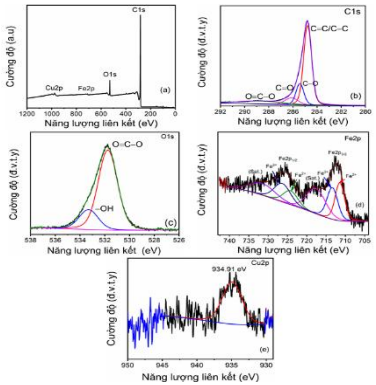
Vật liệu tổng hợp được MOF – FeBTC có cấu trúc dạng giống hình cầu nhỏ, phân bố khá đồng đều còn vật liệu MOF – CuBTC có cấu trúc lập phương, kích thước vài chục đến hơn 100 nanomet. Hình ảnh được chỉ ra ở hình 3.1



Hình 3.1.Giản đồ XRD và ảnh SEM tương ứng của vật liệu biến tính CuBTC(a), FeBTC(b), hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC) (c)

+ Đặc trưng cấu trúc hoá học của vật liệu MOFs





Hình 3. 2: Phổ FT-IR của các vật liệu và phổ XPS của vật liệu hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC)

KẾT LUẬN

Từ các kết quả đạt được sau quá trình thực hiện nội dung của luận án, có thể rút ra các kết luận như sau:

1. Các vật liệu MOFs gồm CuBTC, FeBTC đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp nhiệt dung môi. MOF–FeBTC tồn tại đồng thời hai trạng thái hoá trị Fe^{3+} và Fe^{2+}. MOF–CuBTC có cấu trúc dạng lập phương, kích thước lớn. Các điện cực biến tính sử dụng MOFs được chế tạo trên nền điện cực carbon bột nhão đảm bảo động đồng đều. Điện cực (FeBTC)CPE cho thấy khả năng truyền điện tích tốt hơn so với CPE trần. Điện cực (CuBTC)CPE có khả năng hấp phụ chất phân tích tốt. Điện cực hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC)CPE thể hiện hiệu ứng hiệp đồng của hai MOFs, tăng khả năng truyền điện tích và tăng cường tín hiệu điện hóa.

2. Điện cực **(FeBTC)CPE** với tỉ lệ MOF–FeBTC 5% w/w được sử dụng để phân tích kháng sinh AMX trong nước một cách hiệu quả. Điện cực có ưu điểm dễ chế tạo, độ lặp lại tốt. Trong các điều kiện tối ưu gồm: môi trường điện ly đệm PBS 0,1 M, pH = 3, thời gian hấp phụ 120 s, khoảng tuyến tính rộng từ 1,0 µM đến 100,0 µM với **LOD = 0,107 µM**. Phương pháp phân tích có độ lặp lại tốt (RSD = 4,88%), độ chọn lọc cao và có khả năng phân tích chính xác amoxicilin trong các mẫu nước nước máy và mẫu nước Hồ Tây với độ thu hồi lần lượt là 101,5 % và 109%.

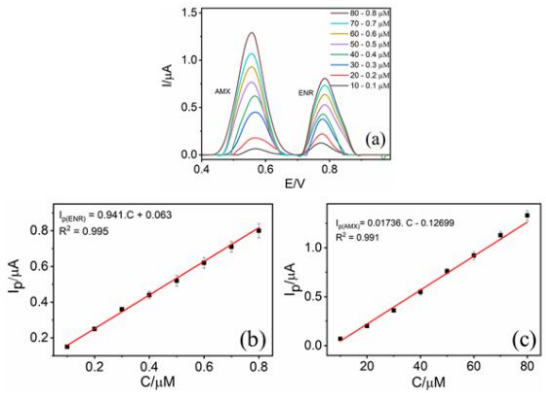
3. Điện cực **(CuBTC)CPE** với tỉ lệ MOF–CuBTC 10%w/w và điện cực hỗn hợp **(CuBTC)(FeBTC)CPE** với tỉ lệ (%w/w) MOFs CuBTC: FeBTC 5:5 được sử dụng để phân tích kháng sinh enrofloxacin trong nước. Điều kiện phân tích tối ưu: đệm PBS 0,1 M, pH = 7,00, điện cực (CuBTC)(FeBTC)CPE thể hiện khả năng phân tích tốt hơn so với điện cực (CuBTC)CPE với ba khoảng tuyến tính: từ 0,005 – 0,10µM, từ 0,1 – 1,0 µM và từ 1,0 – 13,0 µM. Các phương pháp phân tích sử dụng hai điện cực (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE có độ lặp tốt (RSD= 4,5% và 3,83%), độ chọn lọc cao và có khả năng phân tích chính xác enrofloxacin

+ Khảo sát thời gian hấp phụ

t_{acc} là 60 s được lựa chọn là điều kiện tối ưu cho phép phân tích này.

+ Xây dựng đường chuẩn, giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng

Các phương trình hồi quy tuyến tính phân tích AMX và ENR lần lượt là I_p (µA) = 0,017.C (µM) – 0,127 (R^2 = 0,995) và I_p (µA) = 0,94.C (µM) + 0,063 (R^2 = 0,994). Điện cực thể hiện sự tương quan tuyến tính tốt trong dải nồng độ từ 20,0 µM đến 80,0 µM với LOD = 5,24 µM đối với AMX và từ 0,2 µM đến 0,8 µM với LOD = 0,03 µM đối với ENR.



Hình 3.12. SW- AdSV của điện cực (CuBTC)(FeBTC)CPE khi đo đồng thời tín hiệu của AMX và ENR với các nồng độ khác nhau và đồ thị mối quan hệ giữa nồng độ các chất AMX (b) và ENR (c) và Ip

Bảng 3.5. Đánh giá phương pháp phân tích đồng thời AMX và ENR bằng điện cực biến tính (CuBTC)(FeBTC)CPE

Thông số	AMX	ENR
Đường chuẩn Khoảng tuyến tính	Khoảng làm việc 20,0–80,0 µM Phương trình đường chuẩn y = 0,017.x – 0,127	Khoảng làm việc 0,2 – 0,8 µM Phương trình đường chuẩn y = 0,941.x + 0,063
LOD (µM)	5,24	0,03
LOQ (µM)	17,29	0,099

Phổ FT–IR của vật liệu MOFs (hình 3.2a) cho thấy có sự xuất hiện của các đặc trưng dao động ở các vị trí 666 cm^{-1} và 612 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết của Fe–O, Fe_3O, C–O–Fe, các dao động ở 1109 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dài của liên kết C – O – Cu và 730 cm^{-1}, 760 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C – O – Cu trong vật liệu CuBTC.

Phổ XPS của hỗn hợp (CuBTC)(FeBTC) được chỉ ra ở hình 3.2b cho thấy có hai nhóm liên kết thể hiện qua đỉnh phổ được tách đôi tại các vị trí khoảng 713,0 eV và 726,0 eV. Chi tiết phân tích đỉnh phổ tại vị trí 711,30 và 714,12 eV được gán lần lượt với liên kết của ion Fe^{2+} và Fe^{3+} các liên kết này phù hợp với năng lượng liên kết của lớp $2p_{3/2}$ của nguyên tố Fe. Trong khi đó hai đỉnh phân tích phổ của Fe $2p_{1/2}$ lần lượt tại vị trí 724,90 và 727,72 eV là đỉnh đặc trưng cho liên kết của ion Fe^{2+} và Fe^{3+}. Điều này cho thấy, vật liệu MOF–FeBTC là vật liệu đặc biệt, vật liệu hoá trị hỗn hợp. Đối với vật liệu CuBTC, với mức năng lượng liên kết 934,91 eV tương ứng với ion Cu^{2+} trong hỗn hợp.

+ Đặc trưng lỗ xốp, diện tích bề mặt

Bảng 3.1: Các thông số đặc trưng của vật liệu biến tính

	Vật liệu MOF	Diện tích bề mặt riêng m^2/g	Thể tích lỗ rỗng cm^3/g	Đường kính lỗ xốp nm
1	FeBTC	1211	1,46	2,38
2	CuBTC	1134	0,49	1,74
3	(CuBTC)(FeBTC)	1147	0,544	1,50

3.2. Tính chất của các điện cực biến tính (FeBTC)CPE, (CuBTC)CPE và điện cực hỗn hợp (CuBTC) (FeBTC)CPE

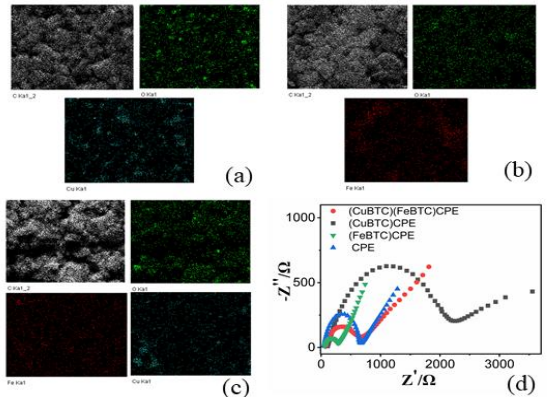
Thế vòng CV

Quét Thế vòng CV cho thấy điện cực (FeBTC)CPE có cặp peak oxy hóa–khử Fe^{3+}/Fe^{2+} sắc nét hơn so với điện cực trần, phản ánh diện tích hoạt động điện hóa lớn và tốc độ chuyển điện tích nhanh hơn nhờ sự có mặt của FeBTC với Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Ở điện cực (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE, ngoài cặp oxy hóa–khử Fe^{3+}/Fe^{2+}, còn xuất hiện đỉnh oxy hóa của Cu tại 0,1 V, -0,16 V, 0,03 V, do quá trình oxy hóa–khử Cu. Điều này cho phép điện cực hoạt động ở thế dương hơn 0,2 V mà không ảnh hưởng đến sự tồn tại của MOFs trong điện cực.

Phổ tổng trở EIS

Điện trở của các điện cực biến tính (FeBTC)CPE, (CuBTC)CPE, (CuBTC)(FeBTC)CPE lần lượt là 623 Ω, 220 Ω, 1510 Ω và 547 Ω.



Hình 3. 3 EDX–mapping của điện cực (CuBTC)CPE (a), (FeBTC)CPE (b), (CuBTC)(FeBTC)CPE (c) và EIS của các điện cực

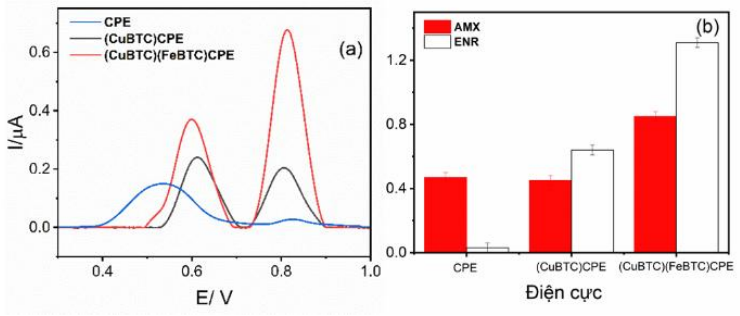
EDX mapping

Điện cực được chế tạo bằng phương pháp phối trộn có độ đồng đều cao, điều này đảm bảo tính ổn định và cho phép tăng độ lặp lại của tín hiệu đo phân tích.

3.3. Phân tích AMX bằng điện cực biến tính (FeBTC)CPE

+ Tính chất điện hoá của AMX trên điện cực (FeBTC)CPE

Tín hiệu điện hoá của AMX trên điện cực biến tính được nghiên cứu qua kỹ thuật quét thế CV và SW-AdSV trong dung dịch AMX 200 µM và 40,00 µM trong dung dịch PBS pH = 7 cho thấy, xuất hiện duy nhất 01 peak oxy hoá ở vị trí 0,75 V, âm hơn so với vị trí peak oxy hoá của AMX trên điện cực CPE không biến tính. Điều này chứng tỏ FeBTC có khả năng xúc tác cho quá trình phản ứng oxy hoá AMX được dễ dàng



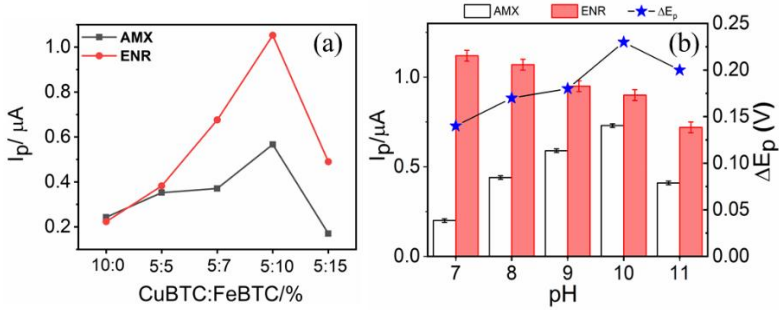
Hình 3.10: SW- AdSV của AMX và ENR trong cùng điều kiện với nồng độ AMX 50,0 µM và nồng độ ENR 0,40 µM

+ Khảo sát thành phần MOFs

Khi cố định hàm lượng CuBTC 5%, thay đổi hàm lượng FeBTC, kết quả cho thấy khi tỉ lệ CuBTC:FeBTC là 5:15 cho tín hiệu phân tích AMX và ENR là tốt nhất (hình 3.11a).

+ Khảo sát pH của dung dịch khi phân tích đồng thời AMX và ENR

Dung dịch PBS được sử dụng là nền điện ly cho phép xác định đồng thời AMX và ENR, pH = 10,0 được lựa chọn điều kiện ưu tiên để xác định được đồng thời tín hiệu của AMX và ENR tốt mà các peak ít ảnh hưởng đến nhau nhất.



Hình 3.11. SW- AdSV của AMX và ENR ở các pH khác nhau (a) và đồ thị thể hiện mối quan hệ giữa chiều cao peak AMX và ENR phụ thuộc vào pH và Ep (b)

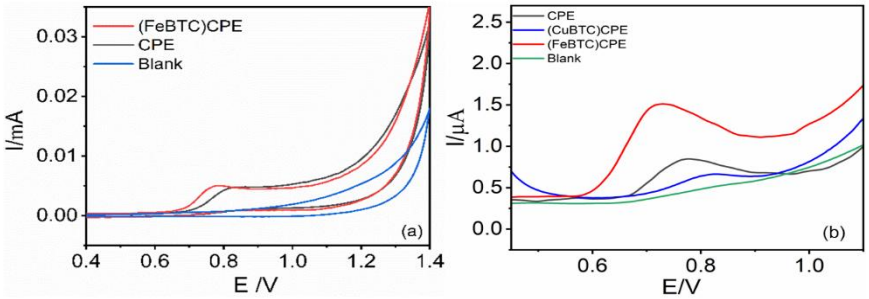
Bảng 3.3. So sánh đánh giá phương pháp phân tích ENR sử dụng điện cực biến tính (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE

Thông số	(CuBTC)CPE	(CuBTC)(FeBTC)CPE
Đường chuẩn Khoảng tuyến tính	Khoảng làm việc 0,01–12,0 µM - 3 khoảng tuyến tính: 0,01 – 0,15 µM; 0,1 – 2,0 µM; 1,0 – 12,0 µM	Khoảng làm việc 0,005 – 13 µM - 3 khoảng tuyến tính: 0,005 – 0,1µM, 0,1 – 1,0 µM; 1,0 – 13,0 µM
RSD	4,5%	3,83%
Độ nhạy	33,3 µA/µM	56,1 µA/µM
LOD	9,0 nM	3,0 nM
LOQ	29,7 nM	9,9 nM
Độ thu hồi	96,5% - 103,0%	91,0 % - 110,0%

3.5. Phân tích đồng thời AMX và ENR bằng điện cực biến tính (CuBTC)(FeBTC)CPE

+ Khảo sát tính chất điện hoá

Khi tiến hành đánh giá tín hiệu đo riêng rẽ của AMX 50 µM và ENR 0,4 µM trên điện cực CPE, (CuBTC)CPE, và (CuBTC)(FeBTC)CPE cho thấy tín hiệu đo AMX và ENR trên điện cực biến tính sử dụng hỗn hợp 2 MOF là cao nhất (đối với AMX: tín hiệu đo (I_p) sử dụng điện cực hỗn hợp MOF cao gấp đôi lần so với điện cực CPE và điện cực (CuBTC)CPE, đối với ENR: I_p trên điện cực (CuBTC)(FeBTC)CPE cao gấp 44 lần so với điện cực CPE, cao gấp 2 lần điện cực (CuBTC)CPE) và khoảng cách thế giữa hai đỉnh peak là lớn nhất (ΔE= 0,21 V)). Kết quả phân tích đồng thời AMX và ENR trong cùng sử dụng các điện cực biến tính được chỉ ra ở hình 3.10 cho thấy, có thể sử dụng điện cực (CuBTC)(FeBTC)CPE xác định đồng thời AMX và ENR trong dung dịch.



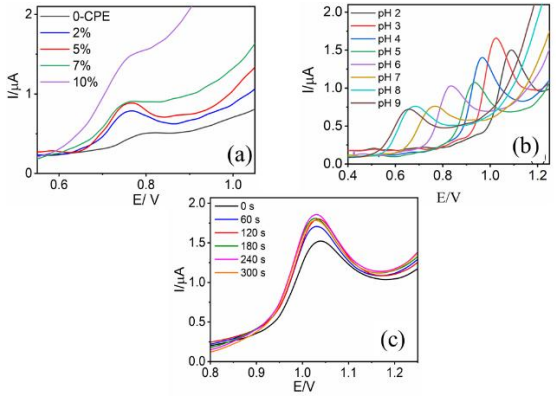
Hình 3.4: CV của điện cực CPE và điện cực biến tính (a), SWAd–SV của điện cực CPE và các điện cực biến tính trong dung dịch AMX/PBS

+ Khảo sát tỉ lệ thành phần điện cực

Kết quả cho thấy, với tỉ lệ MOF–FeBTC là 5% (%w/w) cho tín hiệu AMX là cao nhất (hình 3.5a), hình dạng peak cân đối điều này là do khả năng xúc tác điện hoá và độ dẫn điện tốt của FeBTC, nên tỉ lệ 5% được lựa chọn để làm điều kiện tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

+ Khảo sát thành phần chất điện ly- pH của dung dịch điện ly

Dung dịch điện ly PBS pH = 3 hình 3.5b, được chọn là nền điện ly phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo vì tại pH = 3/PBS, AMX tồn tại ở trạng thái lưỡng cực $AMX^{\pm}$, điện tích của điện cực ở pH này mang điện tích âm, điều này giúp cho phản ứng diễn ra được thuận lợi hơn.



Hình 3.5. Khảo sát các điều kiện tối ưu tỉ lệ FeBTC% (a), pH (b), thời gian hấp phụ (c)

+ Khảo sát thời gian hấp phụ

Thời gian hấp phụ ($t_{acc)}$ là 120 giây được lựa chọn làm t_{acc} tối ưu.

Đánh giá đặc trưng của cảm biến

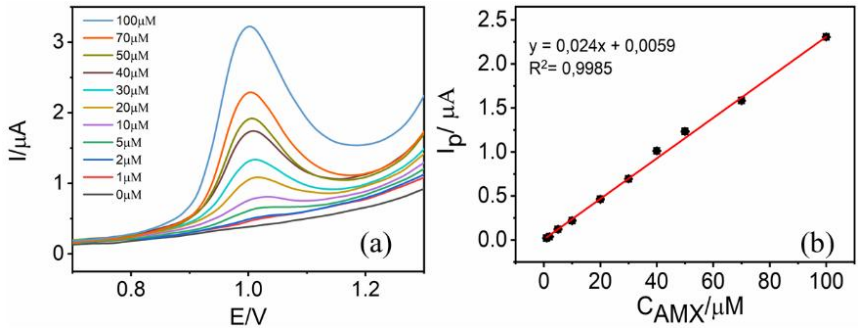
+ Độ lặp lại – độ tái lặp

Kết quả của 5 lần đo lặp lại tín hiệu AMX trên cùng một điện cực cho thấy tín hiệu đo AMX giảm dần. Như vậy, cần làm mới bề mặt điện cực sau mỗi lần đo.

Sau 9 lần đo tái lặp ở điều kiện tối ưu, RSD% = 4,88%, điều đó chứng tỏ cảm biến có độ lặp tốt

+ Đường chuẩn – giới hạn phát hiện – giới hạn định lượng

Trong khoảng nồng độ AMX từ 0 – 100 µM, sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng đỉnh I_p và nồng độ C_{AMX} tuyến tính theo phương trình y = 0,024x + 0,0059 (R^2=0,9985), **LOD = 0,107 µM, LOQ = 0,353 µM**, **độ nhạy 25,38 µA/µM**.



Hình 3.6. SW-AdSV của tín hiệu AMX với các nồng độ khác nhau từ 1,00 đến 100µM (a) và đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ AMX và chiều cao peak (b)

+ Độ chọn lọc của phương pháp

Tín hiệu AMX trên điện cực (FeBTC)CPE thay đổi không đáng kể khi thêm có sự có mặt của các ion vô cơ (Na^+, K^+, Ca^{2+} , Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, NH_4^+ , NO_3^-, SO_4^{2+}, Cl^-, HCO_3^-) ở nồng độ cao gấp 100 lần, các hợp chất

Khoảng nồng độ 0,01 đến 0,15 µM, y = 56,136x + 0,340 (R^2 = 0,9990)

Khoảng nồng độ 0,1 đến 2,0 µM, y = 11,373x - 0,128 (R^2 = 0,9953)

Khoảng nồng độ 1,0 đến 13,0 µM, y = 1,225x – 0,557 (R^2 = 0,9992)

LOD và LOQ của phương pháp phân tích sử dụng (CuBTC)(FeBTC)CPE lần lượt là: LOD = 3,00 nM và LOQ = 9,90 nM, độ nhạy 56,1 µA/µM

+ Độ chọn lọc của phương pháp

Tín hiệu ENR trên điện cực (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE thay đổi không đáng kể khi thêm có sự có mặt của các ion vô cơ (Na^+, K^+, Ca^{2+} , Zn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, NH_4^+ , Cu^{2+}, NO_3^-, SO_4^{2+}, Cl^-) ở nồng độ cao gấp 100 lần, đối với các hợp chất hữu cơ (paracetamol, Chloramphenicol, erythomicine, ascorbic acid, dopamine, paracetamol, glucose, oxalic acid, oxytetracyline, cefotaxime, amoxicilline) với nồng độ cao gấp 10 và 50 lần. Cần loại bỏ một số chất gây cản trở trước khi tiến hành phân tích mẫu

+Phân tích nền mẫu thực, đánh giá độ chính xác của phương pháp

Trong các mẫu nước máy và nước Hồ Tây được lấy, không phát hiện hàm lượng ENR. Các mẫu thêm chuẩn ENR nồng độ 0,2 µM được phân tích bằng phương pháp thêm chuẩn, kết quả có độ thu hồi với từng loại điện cực là 96,5 đến 114,5% với mẫu nước máy và 97,3 đến 110,6% với mẫu nước Hồ Tây. Các giá trị độ thu hồi này là chấp nhận được với hàm lượng chất phân tích cỡ µM, đã khẳng định tính chính xác của phép phân tích sử dụng điện cực biến tính đã chế tạo được.

Kết quả phân tích các mẫu thêm chuẩn ENR bằng phương pháp đối chứng bằng LC/MS – MS cho thấy nồng độ ENR phân tích được bằng phương pháp điện hóa tương đồng với kết quả đối chứng. Sai số giữa hai phép đo thấp: 8,0%, khẳng định tính chính xác của phép phân tích sử dụng điện cực biến tính đã chế tạo được.

Sau 9 lần đo tái lặp ở điều kiện tối ưu, RSD% của tín hiệu đo ENR trên hai điện cực (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE lần lượt là 4,5% và 3,83%.. Điều này chứng tỏ cảm biến có độ lặp lại tốt.

+ Đường chuẩn – giới hạn phát hiện – giới hạn định lượng

Điện cực (CuBTC)CPE

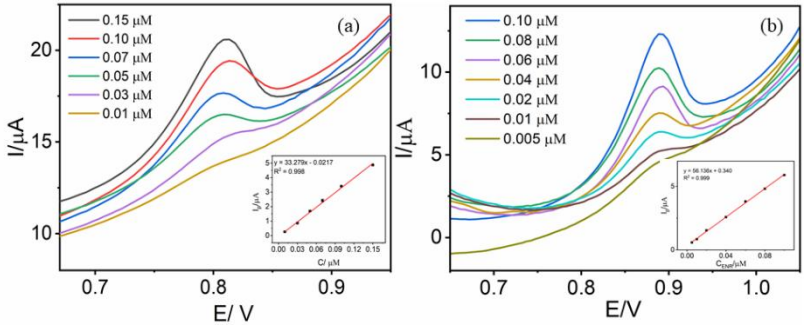
Trong khoảng nồng độ ENR từ 0 – 12,0 µM, sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng đỉnh I_p và nồng độ C_{ENR} tuyến tính theo ba phương trình đường chuẩn, ứng với các khoảng nồng độ tương ứng

Khoảng nồng độ 0,01 đến 0,15 µM, y = 0,024x + 0,0059 (R^2 = 0,9984)

Khoảng nồng độ 0,1 đến 2,0 µM, y = 8,497x + 0,356 (R^2 = 0,9984)

Khoảng nồng độ 2,0 đến 12,0 µM, y = 0,7502x + 0,1375 (R^2 = 0,9977)

LOD và LOQ của phương pháp phân tích sử dụng (CuBTC)CPE lần lượt là LOD = 9,00 nM và LOQ = 29,7 nM, độ nhạy 33,3 µA/µM.



Hình 3.9. SW-AdSV của tín hiệu ENR ở đường chuẩn có nồng độ thấp nhất trên điện cực (CuBTC)CPE (a) và (CuBTC)(FeBTC)CPE (b)

Điện cực (CuBTC)(FeBTC)CPE

Trong khoảng nồng độ ENR từ 0 – 13,0 µM, sự phụ thuộc tuyến tính của cường độ dòng đỉnh I_p và nồng độ C_{ENR} tuyến tính theo ba phương trình đường chuẩn, ứng với các khoảng nồng độ tương ứng

hữu cơ (ascorbic acid, dopamine, glucose, paracetamol, chloraphenicol, muối natri của uric acid) với nồng độ cao gấp 10 và 50 lần. Như vậy phương pháp phân tích AMX sử dụng điện cực (FeBTC)CPE có độ chọn lọc tốt.

+ Phân tích kháng sinh trong nền mẫu thực và so sánh phương pháp

Trong các mẫu nước máy và nước Hồ Tây được lấy, không phát hiện hàm lượng AMX. Các mẫu thêm chuẩn AMX nồng độ 5,0 µM được phân tích bằng phương pháp thêm chuẩn, kết quả có độ thu hồi là 101,5% với mẫu nước máy và 109% với mẫu nước Hồ Tây. Các giá trị độ thu hồi này là chấp nhận được với hàm lượng chất phân tích cỡ µM, đã khẳng định tính chính xác của phép phân tích sử dụng điện cực biến tính đã chế tạo được.

Kết quả phân tích các mẫu thêm chuẩn AMX bằng phương pháp đối chứng bằng LC/MS – MS cho thấy nồng độ AMX phân tích được bằng phương pháp điện hóa tương đồng với kết quả đối chứng. Sai số giữa hai phép đo thấp: 2,10%.

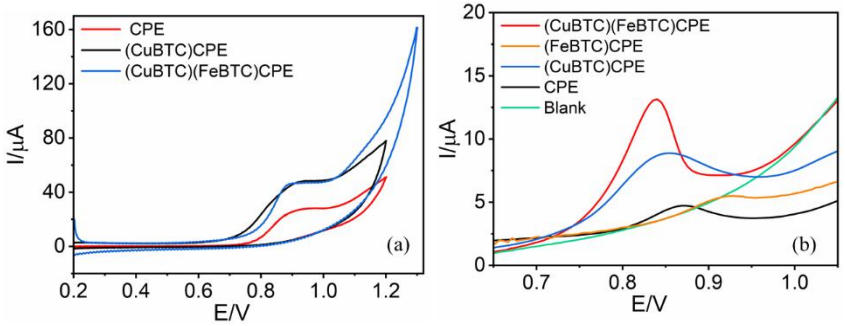
Bảng 3.2. Đánh giá kết quả phân tích AMX bằng điện cực biến tính (FeBTC)CPE

Thông số	**(FeBTC)CPE**
Đường chuẩn **Khoảng tuyến tính**	Khoảng làm việc 0,0 – 100 µM Phương trình đường chuẩn: y = 0,024.x + 0,0059
RSD	4,5%
LOD	0,107 µM
LOQ	0,353 µM
Độ nhạy	25,38 µA/µM
Độ thu hồi	101,5% - 109,0%

3.4. Phân tích ENR bằng điện cực biến tính (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE

+ Tính chất điện hoá của ENR trên điện cực biến tính

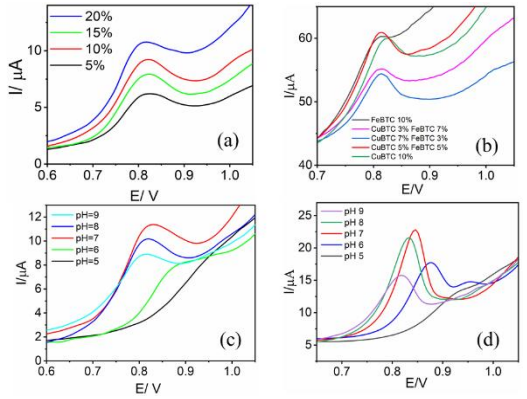
Tín hiệu điện hoá của ENR trên 02 điện cực biến tính (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE được nghiên cứu qua kỹ thuật quét thế CV và SWAdSV trong dung dịch ENR 200 µM và 0,5 µM trong dung dịch PBS pH = 7 cho thấy, xuất hiện duy nhất 01 peak oxy hoá ở vị trí 0,88 V âm hơn so với vị trí peak oxy hoá của ENR trên điện cực CPE không biến tính. Điều này chứng tỏ CuBTC và FeBTC có khả năng xúc tác cho quá trình phản ứng oxy hoá ENR.



Hình 3.7. CV của điện cực CPE và các điện cực biến tính (a), SWAd-SV của điện cực CPE và các điện cực biến tính trong dung dịch ENR/PBS tương ứng

+ Khảo sát tỉ lệ thành phần điện cực

Tỉ lệ %w/w của CuBTC và hỗn hợp CuBTC: FeBTC trong điện cực biến tính được chỉ ra trong hình 3.8a,b lần lượt là 10% và 5 : 5 % là tỉ lệ tối ưu được chọn cho các khảo sát về sau.



Hình 3.8. SWAd-SV của ENR 0,5 µM/PBS với tỉ lệ trộn CuBTC (a) , và CuBTC:FeBTC(b) và pH (c,d) khác nhau

+ Khảo sát thành phần chất điện ly- pH của dung dịch điện ly

Dung dịch điện ly PBS 0,1M, pH =7 được chọn là nền điện ly phù hợp cho các nghiên cứu tiếp theo

+ Khảo sát thời gian hấp phụ

Đối với điện cực (CuBTC)CPE

Tuỳ thuộc vào nồng độ ENR tương ứng, ta có thời gian hấp phụ phù hợp. Ở nồng độ thấp, t_{acc} sẽ dài hơn, còn ở nồng độ cao, t_{acc} ngắn hơn, do vậy, chọn được giá trị t t_{acc} ở các khoảng nồng độ sẽ là: 0 s, 180 s, 300 s.

Đối với điện cực (CuBTC)(FeBTC)CPE

Tuỳ thuộc vào nồng độ ENR tương ứng, ta có thời gian hấp phụ phù hợp. Ở nồng độ thấp, t_{acc} sẽ dài hơn, còn ở nồng độ cao, t_{acc} ngắn hơn, do vậy, chọn được giá trị t t_{acc} ở các khoảng nồng độ sẽ là: 0 s, 90 s, 600 s.

Đánh giá đặc trưng của cảm biến

+ Độ lặp lại – độ tái lặp

Kết quả của 5 lần đo lặp lại tín hiệu ENR trên cùng một điện cực biến tính (CuBTC)CPE và (CuBTC)(FeBTC)CPE cho thấy tín hiệu đo ENR giảm dần. Như vậy, cần làm mới bề mặt điện cực sau mỗi lần đo.