

TỔNG HỢP VẬT LIỆU AgNPs/MnO₂/GO VÀ ỨNG DỤNG PHÂN TÍCH ĐIỆN HÓA

Hồ Xuân Anh Vũ^{1*}, Nguyễn Quang Mẫn²,
Nguyễn Thị Thanh Tâm^{1,3}, Nguyễn Hải Phong¹

¹Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

²Khoa Cơ bản, Trường Đại học Y- Dược, Đại học Huế

³Trung tâm Quan trắc Tài nguyên và Môi trường, Sở Tài nguyên và Môi trường tỉnh T.T. Huế

*Email: hxanhvu@hueuni.edu.vn

Ngày nhận bài: 16/12/2022; ngày hoàn thành phản biện: 28/12/2022; ngày duyệt đăng: 4/4/2023

TÓM TẮT

Trong bài báo này, graphene oxit (GO) được tổng hợp từ graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến, MnO₂ và AgNPs được tổng hợp lần lượt trên nền GO bằng phương pháp *in situ*. Vật liệu nano composit tổng hợp AgNPs/MnO₂/GO đã được đo các đặc trưng bởi kính hiển vi điện tử quét (SEM) kết hợp với quang phổ tán sắc năng lượng (EDS) để chứng minh đặc trưng thành phần nguyên tố của vật liệu. Quá trình biến tính vật liệu lên bề mặt điện cực than thủy tinh (glassy carbon electrode – GCE) và quá trình khử vật liệu trên bề mặt điện cực bằng điện hóa. Vật liệu sau quá trình khử được gọi là AgNPs/MnO₂/ErGO, được chứng minh bởi phép đo phổ Raman và SEM-EDS. Ứng dụng vật liệu sau quá trình khử nhằm phân tích đồng Piroxicam và Ofloxacin bằng phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV). Phương pháp đạt được độ nhạy cao: hệ số slope b, 0,783 ± 0,018 và 0,935 ± 0,009 tương ứng đối với PRX và OFX; giới hạn phát hiện LOD thấp, 0,361 μM và 0,196 μM tương ứng đối với PRX và OFX.

Từ khóa: Graphen oxit dạng khử, mangan dioxit, nano bạc, von-ampe hòa tan.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Piroxicam (C₁₅H₁₃N₃O₄S) là chất kháng viêm không steroid (NSAID) được dùng rất nhiều cho một số bệnh viêm khớp và bệnh viêm như thoái hóa xương, viêm khớp dạng thấp, đau cơ cấp tính, viêm cột sống dính khớp, rối loạn xương và các vấn đề răng miệng khác sau phẫu thuật...[1]. Ofloxacin là một chất kháng sinh thuộc một nhóm kháng sinh phổ rộng được gọi là Fluoroquinolone, có tác dụng diệt khuẩn mạnh, ức chế lên DNA-gyrase của nhiều vi khuẩn Gram âm và Gram dương là những enzym

cần thiết trong quá trình nhân đôi, sao chép và sửa chữa DNA của vi khuẩn [2]. Tuy nhiên việc sử dụng không đúng cách thuốc kháng sinh, kháng viêm sẽ dẫn tới hiện tượng đa kháng, kém hiệu quả trong điều trị. Piroxicam và Ofloxacin cũng được tìm thấy trong các nguồn nước tự nhiên (nước ngầm, nước bề mặt và nước uống) [3]. Các phương pháp xác định chất kháng sinh (Ofloxacin) – kháng viêm (Piroxicam) hiện nay được sử dụng như: sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) để xác định Piroxicam [4] và Ofloxacin [5]; nhóm fluoroquinolone sử dụng sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS) [3]; quang phổ [6]....

Trong một vài năm gần đây, vật liệu Graphene Oxide (GO) và Graphene Oxide composite với các kim loại quý, oxide kim loại chuyển tiếp và các polymer dẫn điện đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm do có nhiều ưu điểm trong lĩnh vực phân tích điện hóa để xác định một số hợp chất hữu cơ và vô cơ.

Trong các phương pháp phân tích điện hóa, phương pháp von-ampe hòa tan (stripping voltammetry, SV) được công nhận là một phương pháp phân tích định lượng một số hợp chất vô cơ. Phương pháp von-ampe hòa tan anot xung vi phân (Differential pulse anodic stripping voltammetry, DP-ASV) hoặc sóng vuông (Square-wave anodic stripping voltammetry, SQW-ASV) là một trong các phương pháp SV, đã được áp dụng để xác định lượng vết các hợp chất hữu cơ cũng như các chất kháng sinh, kháng viêm cho độ nhạy rất cao [7].

Việc chế tạo và ứng dụng điện cực biến tính vật liệu AgNPs/MnO₂/ErGO để xác định Piroxicam và Ofloxacin đã được đề xuất trong nghiên cứu này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Phương pháp nghiên cứu

SEM-EDS là kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ.

Phân tích quang phổ Raman là một kỹ thuật quang phổ phân tử, sử dụng sự tương tác của ánh sáng với vật chất để hiểu rõ hơn về cấu tạo hoặc đặc tính của vật liệu.

Phương pháp von - ampe hòa tan anot xung vi phân (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, DP-ASV) được để tiến hành nghiên cứu định lượng PRX và OFX.

2.2. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm: bột graphit (< 20 μm), H₂SO₄ 98%, H₃PO₄ 85%, HNO₃ 65%, HCl 37%, H₂O₂ 30 %,

MnSO₄.4H₂O 99%, KMnO₄ 99,9%, NaOH rắn, C₂H₆OS ≥ 99,9 %, AgNPs 1 mg/mL, đệm Briton – Robinson (BR). Chất chuẩn piroxicam (PRX, C₁₅H₁₃N₃O₄S, 99,71%) và ofloxacin (OFX, C₁₈H₂₀FN₃O₄, 99,2%) của Viện kiểm nghiệm thuốc TP.HCM.

2.3. Thiết bị và dụng cụ

Hình thái vật liệu được đo bằng kính hiển vi Raman (Raman microscopy) - XploRA Plus Horiba – USA và Energy dispersive X-ray (EDX) spectra Horiba 7593-H – England. Máy phân tích điện hóa VA 797 Metrohm - Thụy Sĩ. Hệ điện cực gồm 3 điện cực: Điện cực than thủy tin (GCE) đường kính 2,8 ± 0,1 mm ; điện cực so sánh Ag /AgCl/KCl 3 M và điện phụ trợ dây Pt.

2.4. Tổng hợp vật liệu MnO₂/GO

Graphen oxit được tổng hợp theo phương pháp Hummers cải tiến [8]. Graphit oxit được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer : thêm 3,0 gam graphite vào hỗn hợp 120 mL H₂SO₄ đậm đặc và 14,0 mL dung dịch H₃PO₄ đậm đặc, tiếp theo thêm từ từ 6,0 g KMnO₄ vào huyền phù thu được, khuấy đều trong 72 giờ. Thêm 6,0 mL H₂O₂ (30%) vào dung dịch huyền phù ở trên (phản ứng tỏa nhiệt), khuấy dung dịch đến nhiệt độ phòng. Ly tâm để tách chất rắn thu được và rửa bằng dung dịch HCl 1,0 M. Rửa chất rắn thu được sau ly tâm bằng nước cất để loại bỏ HCl (thử bằng AgNO₃ 1%). Tiếp tục rửa bằng ethanol trong 3 lần. Tiến hành sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong 12 giờ, sau đó đem nghiền mịn trên cối mã não thu được graphit oxit màu đen. Bóc tách graphit oxit (0,5g) bằng quá trình siêu âm trong 500 mL nước cất trong thời gian 24 giờ thu được dung dịch huyền phù graphen oxit (GO 1 mg/mL).

Lấy 500 mL dung dịch GO 1 mg/mL, sau đó cho vào 50 mL MnSO₄ 0,15 M, hỗn hợp được khuấy từ và đánh siêu âm nhẹ. Tiếp tục cho từ từ 50 mL KMnO₄ 0,1 M qua buret vào cốc với tốc độ 1 mL/phút. Quá trình được tiếp tục khuấy và đánh siêu âm hỗn hợp trong 24h. Sau đó hỗn hợp được đưa ly tâm 6000 vòng/ phút trong 60 phút, phần chất rắn màu nâu được rửa 3 lần bằng H₂O và ethanol. Sấy phần chất rắn ở 60 °C qua đêm, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não và cho vào bình kín. Tỷ lệ MnO₂/GO thu được (1:10 w/w)

2.5. Tổng hợp vật liệu AgNPs/MnO₂/GO

Cân 100 mg vật liệu MnO₂/GO phân tán trong 100 mL nước nhờ trợ giúp bằng siêu âm trong 24 giờ. Tiếp tục cho từ từ 10 mL AgNPs 1 mg/mL qua buret vào cốc với tốc độ 1 mL/phút. Quá trình được tiếp tục khuấy và đánh siêu âm hỗn hợp trong 24h. Sau đó hỗn hợp được đưa ly tâm 6000 vòng/ phút trong 60 phút, phần chất rắn màu đen được rửa 3 lần bằng H₂O và ethanol. Sấy phần chất rắn ở 60 °C qua đêm, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não và cho vào bình kín. Tỷ lệ AgNPs/MnO₂/GO thu được (1:1:10 w/w/w).

2.6. Biến tính lên điện cực GCE và khử vật liệu thành AgNPs/MnO₂/ErGO

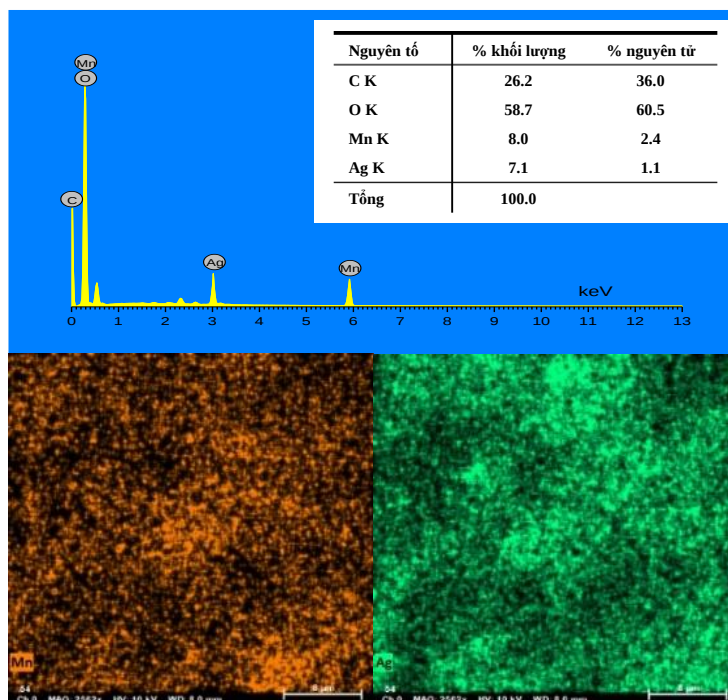
Điện cực than thủy tinh (GCE) (đường kính 2.8 ± 0.1 mm), bề mặt điện cực được mài và đánh bóng bằng bột nhôm ($0.05 \mu\text{m}$). Sau đó được rửa sạch với nước cất hai lần. Tiếp tục làm sạch bề mặt điện cực nhờ sóng siêu âm trong hỗn hợp ethanol: nước (50:50, v/v). Bề mặt điện cực GCE được sấy khô dưới nguồn nhiệt từ bóng đèn Vonfram (40°C).

Phân tán 10 mg AgNPs/MnO₂/GO trong 10 mL nước cất hai lần trong bể siêu âm khoảng 24 giờ. Sau đó thêm 50 μL Nafion 1 % vào 1,0 mL AgNPs/MnO₂/GO 1 mg/mL. Nafion được dung như chất kết dính vật liệu lên điện cực GCE [9].

Dùng micropipet lấy 5,0 μL hỗn hợp vật liệu lên bề mặt GCE đã được làm sạch. Sau khi được sấy khô nhẹ, tiến hành khử GO bằng cách chạy von-ampe vòng từ 0 đến $-2,0$ V, lặp lại 10 lần trong đệm BR (pH = 7,0, $C_{\text{BR}} = 0,05\text{M}$). Vật liệu thu được sau quá trình khử gọi là AgNPs/MnO₂/ErGO.

3. KẾT QUẢ THẢO LUẬN

3.1. Đo đặc trưng vật liệu AgNPs/MnO₂/GO

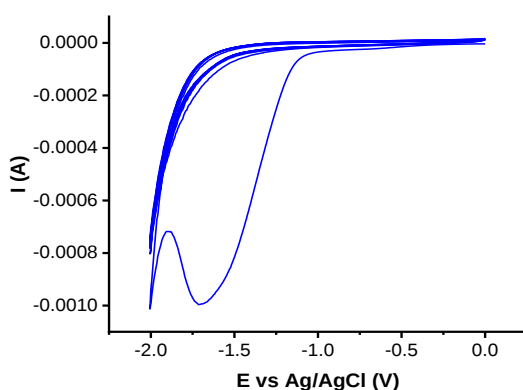


Hình 1: Ảnh SEM – EDS phân bố nguyên tố của vật liệu AgNPs/MnO₂/GO

Hình thái của mẫu thu được được quan sát bằng ảnh SEM- EDS. Hình 1 trình bày ảnh SEM của vật liệu tổng hợp AgNPs/MnO₂/GO. Kết quả cho thấy, nano bạc và mangan được phân bố đều trên bề mặt GO. Các nguyên tố Ag chiếm 7,1 % trọng

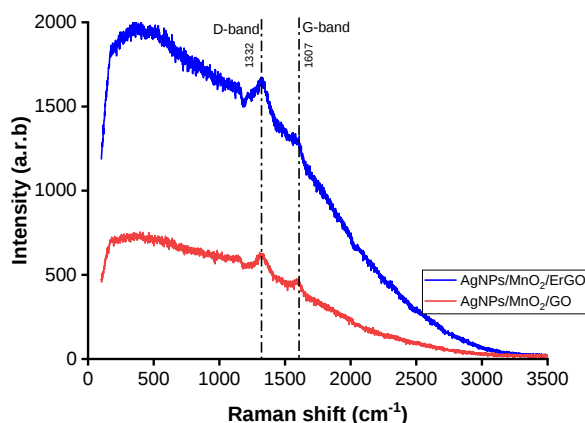
lượng (tương ứng 1,1 % nguyên tử) và Mn chiếm 8,0 % trọng lượng (tương ứng 2,4 % nguyên tử). Như vậy kết quả tương ứng với tỉ lệ tổng hợp AgNPs/MnO₂/GO (1:1:10 w/w/w).

3.2. Quá trình khử vật liệu AgNPs/MnO₂/GO



Hình 2: Đường khử CV của vật liệu AgNPs/MnO₂/GO trong đệm BR (pH = 7,0; C_{BR}=0,05M)

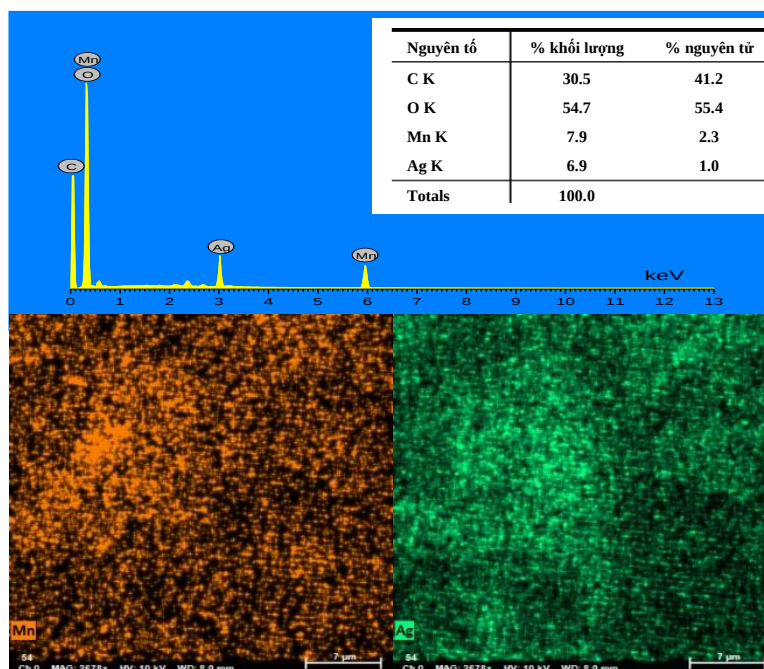
Quá trình khử vật liệu bằng von- ampe vòng tại hình 2 cho thấy peak khử tại E = -1,7 V trong lần quét đầu tiên, đến lần quét thứ 2 trở đi không còn peak khử chứng tỏ quá trình khử GO thành rGO diễn ra hoàn toàn. Quá trình này cũng được chứng minh qua nghiên cứu bằng phổ Raman (Hình 3).



Hình 3: Phổ Raman của AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/ErGO

Trong phổ Raman có thể thấy rõ ràng 2 peak tại 1332 cm⁻¹ và 1607 cm⁻¹, 2 peak tương ứng này được gọi là D-band và G-band. Tỷ lệ cường độ I_D/I_G biểu thị mức rối loạn [10]. Đối với AgNPs/MnO₂/GO, tại G-band và D-band (I_D/I_G = 1,02), cho thấy trong cấu trúc của GO có gắn các nhóm chức phân cực trên bề mặt GO làm tăng số lượng liên kết C-sp³ so với C-sp². Trong khi đó AgNPs/MnO₂/ErGO có tỷ lệ cường độ lệch hơn (I_D/I_G = 1,26), có thể thấy rằng số lượng liên kết pi trên mạng graphene được khôi phục

dẫn theo quá trình khử đã được loại bỏ các nhóm chức có chứa oxy.



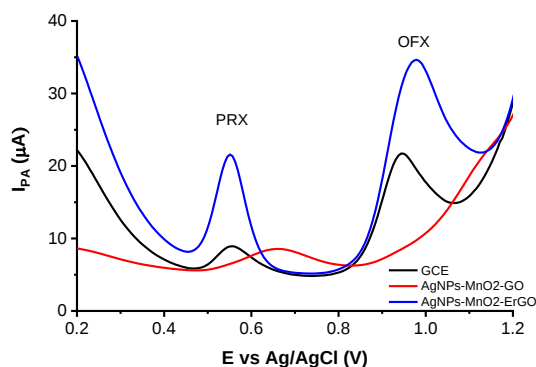
Hình 4: Ảnh SEM – EDS phân bố nguyên tố của vật liệu AgNPs/MnO₂/ErGO

Hình thái của vật liệu sau khi khử điện hóa được quan sát bằng ảnh SEM- EDS. Hình 4 trình bày ảnh SEM của vật liệu tổng hợp AgNPs/MnO₂/ErGO. Kết quả cho thấy, tỉ lệ % nguyên tử nguyên tố Oxy 55,4% so với trước khử điện hóa 60,5% chứng tỏ quá trình khử đã loại bỏ một số nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO.

3.3. Khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu AgNPs/MnO₂/ErGO

3.3.1. Ảnh hưởng các loại điện cực

Để khẳng định hoạt tính điện hóa của vật liệu AgNPs/MnO₂/ErGO trên điện cực GCE biến tính đối với các chất PRX và OFX. Các thí nghiệm trên các điện cực GCE, AgNPs/MnO₂/GO-GCE và AgNPs/MnO₂/ErGO-GCE được khảo sát theo phương pháp DP. Kết quả thể hiện trên hình 5, từ đó ta thấy thế đỉnh hòa tan của PRX ($E_p = 0,55$ V) của OFX ($E_p = 0,98$ V). Điều này chứng tỏ rằng E_p của PRX và OFX phụ thuộc vào các loại điện cực khác nhau hay đặc tính điện hóa của PRX và OFX phụ thuộc vào bản chất của điện cực. Cụ thể như sau, điện cực GCE xuất hiện tín hiệu điện hóa của PRX và OFX thấp. Nhưng việc biến tính bằng AgNPs/MnO₂/GO không xuất hiện tín hiệu tín hiệu oxy hóa của PRX và OFX, điều này được giải thích do trên nền GO có nhiều nhóm chức chứa oxy làm cho độ dẫn điện trên bề mặt điện cực kém; chính vì độ dẫn điện kém nên ảnh hưởng quá trình trao đổi điện tử của chất phân tích trên bề mặt điện cực bị hạn chế.



Hình 5: Đường DP-ASV của PRX và OFX đối với các loại điện cực khác nhau

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): Nồng độ $C_{PRX} = C_{OFX} = 50 \mu M$; đệm BR ($pH = 4$; $C_{BR} = 0,05M$) thời gian làm giàu: 30 s, thế làm giàu: $-0,1 V$; khoảng quét thế từ $+0,2$ đến $+1,2 V$; tốc độ khuấy của điện cực $\omega = 1000 rpm$.

Ngược lại điện cực biến tính sau khi khử bằng điện hóa AgNPs/MnO₂/ErGO lại cho tín hiệu điện hóa của PRX và OFX cao. Vật liệu AgNPs/MnO₂/ErGO trên điện cực GCE đã cải thiện đáng kể độ nhạy của phương pháp do đó hoàn toàn có thể việc xác định đồng thời hàm lượng PRX và OFX trong dung dịch.

3.3.2. Ảnh hưởng các yếu tố đến quá trình xác định PRX và OFX

- **Ảnh hưởng của pH:** giá trị pH của các dung dịch đệm ảnh hưởng có ý nghĩa đến tín hiệu hòa tan (thế đỉnh, E_p và dòng đỉnh, I_p) và cơ chế của quá trình oxy hóa PRX và OFX xảy ra trên bề mặt điện cực. Được chuẩn bị từ dung dịch đệm BR nồng độ 0,05M, khoảng pH khảo sát từ 2 - 8. Kết quả cho thấy tại $pH = 4$, với hàm lượng $C_{PRX} = C_{OFX} = 30 \mu M$ tín hiệu hòa tan I_p của PRX và OFX đạt giá trị tối ưu lần lượt là $23,91 \pm 0,06 \mu A$ and $38,06 \pm 0,13 \mu A$.

- **Ảnh hưởng của thế làm giàu (E_{acc}):** khi chọn thế làm giàu, ta cần chọn thế làm giàu thích hợp để đảm bảo chỉ làm giàu các chất cần phân tích lên bề mặt điện cực, hạn chế tối đa sự làm giàu hoặc những phản ứng điện cực khác gây ảnh hưởng tới độ nhạy và độ chính xác của phép phân tích. Chúng tôi khảo sát ảnh hưởng của thế làm giàu đến quá trình phân tích được tiến hành ở các thế làm giàu khác nhau từ $-0,2 V$ đến $0,4 V$. Kết quả cho thấy tại $E_{acc} = -0,1 V$, với hàm lượng $C_{PRX} = C_{OFX} = 25 \mu M$ tín hiệu hòa tan I_p của PRX và OFX đạt giá trị tối ưu lần lượt là $15,20 \pm 0,21 \mu A$ and $19,84 \pm 0,27 \mu A$.

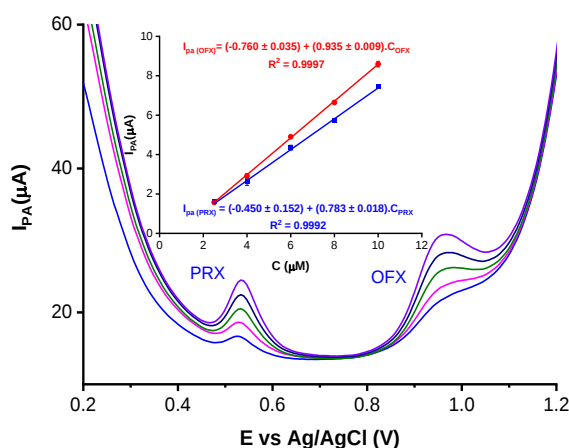
- **Ảnh hưởng của biên độ xung (ΔE):** biên độ xung ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu hòa tan của chất phân tích. Nếu biên độ xung nhỏ thì dòng đỉnh hòa tan thấp, biên độ xung lớn thì dòng đỉnh hòa tan cao đồng thời chân đỉnh doãng rộng làm giảm mức độ chọn lọc hay khả năng tách đỉnh hòa tan và làm tăng mức độ ảnh hưởng của các yếu tố khác đến các chất phân tích. Kết quả cho thấy tại biên độ xung $\Delta E = 0,1 V$,

tín hiệu PRX gần như bão hòa. Với hàm lượng $C_{PRX} = C_{OFX} = 25 \mu\text{M}$ tín hiệu hòa tan I_p của PRX và OFX đạt giá trị tối ưu lần lượt là $21,20 \pm 0,16 \mu\text{A}$ and $29,97 \pm 0,25 \mu\text{A}$.

- **Thời gian làm giàu (t_{acc}):** thời gian làm giàu có ảnh hưởng rất lớn đến tín hiệu hòa tan của chất phân tích. Khi tăng thời gian làm giàu thì tín hiệu hòa tan tăng (I_p), ở thời gian làm giàu lớn, bề mặt điện cực có xu thế bão hòa chất phân tích và do đó, I_p tăng không đáng kể. Chính vì thế, việc khảo sát thời gian làm giàu nhằm mục đích chọn ra thời gian thích hợp mà tại đó đáp ứng được yêu cầu là I_p cao nhưng thời gian phân tích không tốn quá nhiều. Để tiến hành khảo sát thời gian làm giàu chúng tôi tiến hành ghi đường von ampe hòa tan của PRX và OFX tại các thời gian làm giàu khác nhau là: 0 - 120 s. Kết quả cho thấy, khi t_{acc} tăng đến 30 s thì I_p của PRX bão hòa và OFX tiếp tục tăng. Tại $t_{acc} = 30$ s, với hàm lượng $C_{PRX} = C_{OFX} = 25 \mu\text{M}$ tín hiệu hòa tan I_p của PRX và OFX đạt giá trị tối ưu lần lượt là $23,20 \pm 0,16 \mu\text{A}$ and $31,15 \pm 0,16 \mu\text{A}$.

3.4. Độ nhạy, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp

Để có thể áp dụng điện cực biến tính vào phân tích PRX và OFX, trước tiên tiến hành đánh giá độ tin cậy của phương pháp. Các đại lượng thống kê dùng để đánh giá bao gồm: độ lặp lại, độ nhạy, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ). Tiến hành thí nghiệm: dung dịch nghiên cứu có thể tích là 10 mL bao gồm: đệm BR (pH = 4, $C_{BR} = 0,05\text{M}$), chất chuẩn PRX và OFX và nước cất. Khảo sát trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 10,0 μM , thêm chuẩn 5 lần với các nồng độ tăng dần thu được các kết quả ở hình 6.



Hình 6: Các đường DP-ASV thêm chuẩn của PRX và OFX

Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): đệm BR (pH = 4; $C = 0,05\text{M}$) thời gian làm giàu: 30 s, thế làm giàu: -0,1 V; khoảng quét thế từ 0,2 đến 1,2 V; tốc độ khuấy của điện cực $\omega = 1000 \text{ rpm}$.

- **Độ nhạy:** độ nhạy được đánh giá qua độ dốc - slope (b) của đường hồi quy tuyến tính giữa I_p và hàm lượng chất phân tích trong khoảng 0,5 - 10,0 μM . Phương

pháp đạt được độ nhạy cao (hệ số slope b , tương ứng đối với PRX và OFX là $0,783 \pm 0,018$ và $0,935 \pm 0,009$).

- *Giới hạn phát hiện*: LOD (3σ) thấp tương ứng với PRX và OFX là $0,361 \mu\text{M}$ và $0,196 \mu\text{M}$; giữa I_p và hàm lượng chất phân tích có tương quan tuyến tính tốt với $R^2 \geq 0,999$.

- *Giới hạn định lượng LOQ*: $\text{LOQ}_{\text{PRX}} = 1,21 \mu\text{M}$ và $\text{LOQ}_{\text{OFX}} = 0,65 \mu\text{M}$.

- Phương pháp cho độ đúng và độ lặp lại tốt, kết quả thể hiện tại bảng 1:

Bảng 1: độ đúng và độ lặp lại của phương pháp trên nền mẫu nước sông

Mẫu nước	Mức thêm chuẩn (μM)	DP-ASV					
		PRX (μM)	OFX (μM)	Rev _{PRX} (%)	Rev _{OFX} (%)	RSD _{PRX} (%)	RSD _{OFX} (%)
		n=3	n=3	n=3	n=3	n=9	n=9
Không tìm thấy	2	$2,04 \pm 0,05$	$2,21 \pm 0,05$	102	110	1,93	0,72
	4	$4,03 \pm 0,07$	$3,85 \pm 0,03$	101	96	0,71	0,79
	6	$6,18 \pm 0,71$	$5,94 \pm 0,20$	103	99	0,80	1,23

4. KẾT LUẬN

MnO_2 và AgNPs được tổng hợp lần lượt trên nền Graphen oxit theo phương pháp *in situ*. Vật liệu AgNPs/ MnO_2 /GO đã được nghiên cứu bằng các phương pháp hoá lý hiện đại. AgNPs/ MnO_2 /ErGO được khử bằng phương pháp điện hóa cho và độ ổn định và có độ nhạy cao (hệ số $b \approx 1$ và LOD thấp). Ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp, phương pháp DP-ASV sử dụng điện cực AgNPs/ MnO_2 /ErGO có thể áp dụng để phân tích đồng thời lượng PRX và OFX trong các mẫu thực tế.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính của trường Đại học Khoa học và Đại học Huế để thực hiện nghiên cứu này trong khuôn khổ đề tài mã số DHH 2022 – 01 – 202.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. N. Dhanalakshmi, T. Priya, S. Thennarasu, S. Sivanesan, and N. Thinakaran, "Synthesis and electrochemical properties of environmental free L-glutathione grafted graphene oxide/ZnO nanocomposite for highly selective piroxicam sensing," *J. Pharm. Anal.*, vol. 11, no. 1, pp. 48–56, 2021, doi: 10.1016/j.jpha.2020.02.001.

- [2]. T. D. M. Pham, Z. M. Ziora, and M. A. T. Blaskovich, "Quinolone antibiotics," *Medchemcomm*, vol. 10, no. 10, pp. 1719–1739, 2019, doi: 10.1039/c9md00120d.
- [3]. M. D. C. Hurtado-Sánchez, V. A. Lozano, M. I. Rodríguez-Cáceres, I. Durán-Merás, and G. M. Escandar, "Green analytical determination of emerging pollutants in environmental waters using excitation-emission photoinduced fluorescence data and multivariate calibration," *Talanta*, vol. 134, pp. 215–223, 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.11.022.
- [4]. S. S. Abd El-Hay, R. El Sheikh, A. A. Gouda, M. Ali, and H. M. El-Sayed, "Simultaneous estimation of pantoprazole and piroxicam by HPLC: Response surface methodology approach," *Microchem. J.*, vol. 176, p. 107247, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107247>.
- [5]. P. Shah, T. Pandya, M. Gohel, and V. Thakkar, "Development and Validation of HPLC method for simultaneous estimation of Rifampicin and Ofloxacin using experimental design," *J. Taibah Univ. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 146–154, 2019, doi: 10.1080/16583655.2018.1548748.
- [6]. A. M. Taha, R. A. M. Said, I. S. Mousa, and T. M. Elsayed, "Simultaneous determination of ofloxacin and bromfenac in combined dosage form using four different spectrophotometric methods," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 273, p. 121066, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121066>.
- [7]. A. M. Santos, A. Wong, F. C. Vicentini, and O. Fatibello-Filho, "Simultaneous voltammetric sensing of levodopa, piroxicam, ofloxacin and methocarbamol using a carbon paste electrode modified with graphite oxide and β -cyclodextrin," *Microchim. Acta*, vol. 186, no. 3, pp. 1–9, 2019, doi: 10.1007/s00604-019-3296-x.
- [8]. J. Wang, E. C. Salihi, and L. Šiller, "Green reduction of graphene oxide using alanine," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 72, pp. 1–6, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.017.
- [9]. J. Li *et al.*, "Synthesis of a manganese dioxide nanorod-anchored graphene oxide composite for highly sensitive electrochemical sensing of dopamine," *Analyst*, vol. 145, no. 9, pp. 3283–3288, 2020, doi: 10.1039/d0an00348d.
- [10]. Y. Y. Wang *et al.*, "Raman studies of monolayer graphene: The substrate effect," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 29, pp. 10637–10640, 2008, doi: 10.1021/jp8008404.

FABRICATION AgNPs/MnO₂/GO AND APPLICATION ANALYSIS BY STRIPPING VOLTAMMETRY

Ho Xuan Anh Vu^{1*}, Nguyen Quang Man²,
Nguyen Thị Thanh Tam^{1,3}, Nguyen Hai Phong¹

¹Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

²Faculty of Basics, University of Medicine and Pharmacy, Hue University

¹ Center of Natural Resources and Environment Monitoring, Department of Natural
Resources and Environment of Thua Thien Hue province

*Email: hxanhvu@hueuni.edu.vn

ABSTRACT

In this paper, graphene oxide (GO) was synthesized from graphite by the improved Hummer method, and both MnO₂ and AgNPs were synthesized on GO substrate by in situ method. AgNPs/MnO₂/GO composite nanocomposites were characterized by scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive spectroscopy (EDS) to demonstrate the elemental composition of the material. The process of denaturing the material on the surface of the glassy carbon electrode (GCE) and the process of reducing the material on the surface of the electrode by electrochemistry. The material after the reduction process is called AgNPs/MnO₂/ErGO, as demonstrated by Raman spectroscopy and SEM-EDS microscopy. Application of materials after the reduction process to analyze Piroxicam and Ofloxacin copper by differential pulsed anodic voltammetry (DP-ASV). The method achieves high sensitivity: slope b, $0,783 \pm 0,018$ and $0,935 \pm 0,009$ for PRX and OFX, and low detection limit LOD, $0,361 \mu\text{M}$ and $0,196 \mu\text{M}$ for PRX and OFX.

Keywords: Reduced graphene oxide, manganese dioxide, silver nano, stripping voltammetry.



Hồ Xuân Anh Vũ sinh năm 1985 tại Thừa Thiên Huế. Ông tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học năm 2009 tại trường Đại học Khoa học - Đại học Huế; tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hóa Phân tích năm 2011 tại trường Đại học Khoa học - Đại học Huế. Ông hiện đang là nghiên cứu sinh chuyên ngành Hóa phân tích tại trường Đại học Khoa học - Đại học Huế. Hiện nay, đang công tác tại bộ môn Hóa Phân tích, trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

Lĩnh vực nghiên cứu: phân tích điện hóa, phân tích các hợp chất hữu cơ, đánh giá chất lượng nước và nghiên cứu vật liệu.



Nguyễn Quang Mẫn sinh năm 1987. Ông tốt nghiệp Thạc sĩ Hóa học, chuyên ngành Hóa hữu cơ năm 2012 tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Ông hiện là giảng viên của Khoa Cơ bản, trường Đại học Y Dược, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Tổng hợp vật liệu và ứng dụng xúc tác, tách và ứng dụng hợp chất thiên nhiên, phân tích các hợp chất hữu cơ.



Nguyễn Thị Thanh Tâm sinh năm 1996 tại Thừa Thiên Huế. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Sư phạm hóa học năm 2018 tại trường Đại học Sư phạm – Đại học Huế. Bà hiện đang là học viên cao học chuyên ngành Hóa học tại trường Đại học Khoa học – Đại học Huế. Hiện nay đang công tác tại Trung tâm quan trắc tài nguyên và môi trường tỉnh Thừa Thiên Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa phân tích.



Nguyễn Hải Phong sinh ngày 23/05/1962 tại Hà Nội. Ông tốt nghiệp cử nhân Hóa học tại trường Đại học Tổng hợp Huế (nay là trường Đại học Khoa học, Đại học Huế) năm 1984. Năm 2003, ông tốt nghiệp Thạc sĩ chuyên ngành Hóa học Phân tích tại trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế. Ông nhận bằng Tiến sĩ năm 2011 tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Năm 2018, Ông được Hội đồng chức danh Nhà nước công nhận đạt chuẩn Phó Giáo sư. Hiện nay, ông công tác tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Phân tích điện hóa, Đánh giá ô nhiễm kim loại độc trong trầm tích và Đánh giá chất lượng nước.