

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU COMPOSITE ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ VÀ ỨNG DỤNG

Đặng Thị Ngọc Hoa^{1,2,*}, Nguyễn Thị Thanh Tú³, Lê Thị Kim Dung^{1,2}

¹ Khoa Cơ bản, Trường Đại học Y dược, Đại học Huế

² Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

³ Khoa Công nghệ, Trường Đại học Văn Lang, TP Hồ Chí Minh

*Email: dangthingochoa@gmail.com

Ngày nhận bài: 12/01/2021; ngày hoàn thành phản biện: 19/01/2021; ngày duyệt đăng: 15/4/2021

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày những kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ và ứng dụng biến tính điện cực để xác định phẩm màu vàng ô (AO) trong thực phẩm. Vật liệu được tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm và đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), nhiễu xạ tia X (XRD), phổ tán xạ năng lượng (EDX) và đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ (BET). Điện cực than thủy tinh biến tính bằng vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ được sử dụng để phát triển phương pháp volt-ampere hòa tan xác định phẩm màu AO. Các kết quả cho thấy vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ có kích thước và hình thái tinh thể khá đồng nhất với diện tích bề mặt riêng lớn, lên đến 1037,61 m²/g. Vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ là một chất biến tính điện cực có thể xác định AO trong mẫu thực phẩm. Cường độ dòng đỉnh tỉ lệ tuyến tính với nồng độ từ 1,9.10⁻⁶ M đến 18.10⁻⁶ M, giới hạn phát hiện của AO là 6,5. 10⁻⁷ M và giới hạn định lượng là 1,9. 10⁻⁶ M – 2,6. 10⁻⁶ M.

Từ khóa: biến tính điện cực, g-C₃N₄, vàng ô, ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄.

1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, các loại thực phẩm có màu sắc bắt mắt trên thị trường đều có chứa các loại phẩm màu khác nhau. Bên cạnh việc sử dụng phẩm màu tự nhiên, các nhà sản xuất còn dùng các phẩm màu tổng hợp, thậm chí cả phẩm màu công nghiệp để nhuộm màu cho thực phẩm hoặc che giấu cho các sản phẩm bị hư hỏng. Việc sử dụng các phẩm màu cấm dùng trong thực phẩm có thể gây tích tụ chất độc hại cho gan, thận và nhiều hệ lụy khác [1]. Vì vậy, việc xác định hàm lượng phẩm màu trong mẫu thực phẩm là vấn đề cần thiết. Một trong những phương pháp thường dùng để xác định là

phương pháp HPLC [2,3], LC-MS [4],... Những phương pháp áp dụng này có độ nhạy cao, tuy nhiên chi phí phân tích lớn, việc xử lý mẫu khá phức tạp do đó làm hạn chế ứng dụng của chúng. Để khắc phục những hạn chế nêu trên, đã có nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này.

Phương pháp Volt-Ampere hòa tan (SV) được xem là công cụ phân tích các hợp chất vô cơ và hữu cơ với những lợi thế như phân tích nhanh, độ chọn lọc và độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp (LOD) [5,6], có thể sử dụng phân tích trực tiếp ở môi trường [7,8]. Với Volt-Ampere hòa tan anot xung vi phân (DP-ASV), độ nhạy của phương pháp tăng lên đáng kể. Phương pháp DP-ASV cũng đã được áp dụng rộng rãi để xác định lượng vết của kim loại và các hợp chất hữu cơ, sử dụng điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (GCE) biến tính bởi các vật liệu như graphen [9], ống nano cacbon đa tường [10],... Việc tìm kiếm vật liệu tiên tiến để phát triển điện cực than thủy tinh cũng được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi độ nhạy, độ chọn lọc được cải thiện trong phương pháp phân tích Volt-Ampere hòa tan (SV).

Vật liệu g-C₃N₄ là một loại vật liệu thuộc nhóm C₃N₄ có cấu trúc tương tự graphite [11]. g-C₃N₄ được cấu tạo từ heptazine imide hay triazine tùy theo phương pháp tổng hợp chúng [12,13]. Vật liệu này có khả năng dẫn điện và độ bền cơ học cao nên là chất làm nền lý tưởng để tạo ra các composite có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực điện hóa. Vật liệu khung kim loại-hữu cơ (metal-organic frameworks, MOFs) đã và đang được thế giới quan tâm do có tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khoa học [14-18]. So với vật liệu xốp khác, vật liệu khung cơ kim MOFs có những ưu điểm như kết hợp cả thành phần hữu cơ và vô cơ, có cấu trúc dạng tinh thể trật tự ba chiều xác định, có độ xốp cao và có khả năng biến đổi cấu trúc [19-21]. ZIFs (Zeolitic imidazolate Frameworks) - một nhóm thuộc vật liệu MOFs, là một loại vật liệu có độ xốp cao, có sự kết hợp các tính chất ưu việt của zeolite và MOFs [22-24]. Vật liệu ZIFs đã được nghiên cứu rộng rãi để ứng dụng như là chất xúc tác, cảm biến khí, chất hấp phụ, composite, màng phân tách và đặc biệt là biến tính điện cực... [25-27]. Việc kết hợp ZIFs và vật liệu bán dẫn polyme hữu cơ không kim loại có cấu trúc lớp như g-C₃N₄ đã và đang được quan tâm bởi các ứng dụng của chúng trong phân tích điện hóa nhằm xác định một số kim loại nặng, chất hữu cơ trong dược phẩm, phẩm màu trong thực phẩm... [28,29]. Tuy vậy, cho đến nay, các nghiên cứu về vật liệu g-C₃N₄ biến tính trong đó biến tính bởi Fe₂O₃ và ZIF-67 ứng dụng trong cảm biến điện hóa còn rất hạn chế.

Xuất phát từ thực tế và những cơ sở khoa học trên chúng tôi chọn đề tài: *“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ và ứng dụng”*. Trong phạm vi nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ và ứng dụng biến tính điện cực GCE nhằm xác định phẩm màu vàng O (AO) trong thực phẩm bằng phương pháp Volt-Ampere hòa tan.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

- Hóa chất: Urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, Merck), iron (III) acetylacetonate ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Guang Zhou, Trung Quốc), methanol (CH_3OH , Guang Zhou, Trung Quốc), cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Deajung, Hàn Quốc), 2-methylimidazole ($\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{H}$, Sigma, Mỹ), Vàng ô ($\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3$, Trung Quốc), Acetic acid (CH_3COOH , Guang Zhou, Trung Quốc), phosphoric acid (H_3PO_4 , Guang Zhou, Trung Quốc), boric acid (H_3BO_3 , Guang Zhou, Trung Quốc) và potassium hydroxide (KOH , Guang Zhou, Trung Quốc).

- Tổng hợp vật liệu: Cho 3 g bột urea vào cối mã não nghiền mịn. Cho mẫu vào cốc sứ, đậy kín tiến hành nung ở 500°C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn thu được sản phẩm ký hiệu là g- C_3N_4 [30]. Cân một lượng chính xác 2,328 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hòa tan trong 100 mL CH_3OH và 2,624 g 2-methylimidazol hòa tan trong 100 mL CH_3OH . Cho hỗn hợp vào bình tam giác 250 mL, khuấy đều bằng máy khuấy từ trong 24 giờ, sau đó mẫu được li tâm trong thời gian 15 phút (5000 vòng/phút). Chất rắn thu được rửa 3 lần liên tục với ethanol. Sấy sản phẩm thu được trong 24 giờ ở 120°C . Mẫu rắn thu được ký hiệu ZIF-67 [26]. Trộn 0,4 g $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ và 3,6 g urea vào 60 mL H_2O , siêu âm trong 4 giờ. Sau đó, sấy ở 100°C trong 12 giờ. Lấy mẫu cho vào cốc sứ, đậy kín nắp, tiến hành nung ở 500°C trong 4 giờ với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Để nguội đến nhiệt độ phòng, nghiền mịn thu được sản phẩm $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$. Lấy 0,036 g $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đã được điều chế vào một cốc có chứa 80 mL ethanol. Cốc được đặt trong một bồn siêu âm trong 2 giờ để có được sự phân tán $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ đồng nhất. Cho 0,296 g ZIF-67 vào cốc đó, tiếp tục khuấy và siêu âm trong 2 giờ. Để yên mẫu trong một ngày. Đem ly tâm, lọc rửa bằng ethanol, thu được kết tủa đem sấy khô ở 100°C trong 12 giờ, ta được vật liệu ZIF-67/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$.

- Xác định đặc trưng vật liệu bằng các phương pháp: nhiễu xạ tia X (XRD, D8 Advance Bruker, Đức với một nguồn bức xạ Cu-K α , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) xác định thành phần pha và độ tinh thể của vật liệu, hiển vi điện tử quét (SEM, JMS-5300LV, Nhật) xác định hình thái bề mặt của vật liệu, phổ tán xạ năng lượng (EDX) xác định thành phần nguyên tố, đẳng nhiệt hấp phụ - khử hấp phụ nitơ (BET, Micromeritics 2020 Volumetric Adsorption Analyzer System, Mỹ) xác định diện tích bề mặt và phân bố kích thước lỗ xốp của vật liệu.

- Phát triển loại điện cực mới bằng cách biến tính điện cực với ZIF-67/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$, để xác định phẩm màu AO bằng phương pháp Volt-Ampere hòa tan: Điện cực GCE (đường kính $2,8 \pm 0,1 \text{ mm}$) được mài với bột Al_2O_3 có kích thước $0,05 \mu\text{m}$ cho đến khi bề mặt điện cực sáng bóng. Sau đó ngâm điện cực trong dung dịch HNO_3 2 M, rửa sạch bằng ethanol, nước cất 2 lần và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Phân tán ZIF-67/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ vào dung môi nước, đánh siêu âm trong 1 giờ để được huyền phù 1 mg/mL. Nhỏ giọt lên bề mặt điện cực GCE 5 μL dung dịch sao cho dung dịch phủ đều

bề mặt điện cực. Sấy để dung môi bay hơi thu được điện cực GCE/ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄. Các thông số làm việc trên máy phân tích điện hóa: Các phép đo được thực hiện trên máy phân tích điện hóa CPA – HH5 với tế bào điện hóa sau: điện cực làm việc GCE, điện cực đối platin và điện cực so sánh Ag, AgCl | KCl (1 M). Đối với phép đo Volt-Ampere vòng, thế đầu là 0,2 V; thế cuối là 1,2 V; tốc độ quét thế là 0,05 V/s. Đối với phép đo xung vi phân, biên độ xung là 50 mV, tốc độ quét là 5 mV/s, tốc độ quay điện cực là 2000 vòng/phút, thời gian làm giàu là 15 giây, thời gian nghỉ là 5 giây, mỗi phép đo được thực hiện 4 lần. Kỹ thuật DP-ASV được chọn để tiến hành khảo sát AO có nồng độ 10⁻⁵ M trong đệm B-RBS 0,1 M (pH = 9).

- Phân tích mẫu thật: Mẫu thật là mẫu nước măng chua, cải chua và dưa chua trên các chợ thuộc địa bàn tỉnh Thừa Thiên Huế. Xử lý mẫu: mẫu được thu thập bỏ vào chai thủy tinh (đã rửa sạch bằng nước cất 2 lần, sấy khô) sau đó lọc và bảo quản ở 5°C trong tủ lạnh. Hút V₁ mL mẫu vào bình chứa đệm B-RBS sau đó định mức đến V₂ mL thu được dung dịch A. Lấy V₃ mL dung dịch A cho vào bình điện phân có chứa nước cất 2 lần sao cho tổng thể tích trong bình điện phân là 10 mL. Tiến hành xác định AO bằng phương pháp DPV thu được nồng độ AO là C (μg/mL). Nồng độ AO trong mẫu măng chua, cải chua và dưa chua được tính theo công thức:

$$C_o = \frac{C \times 10 \times V_2}{V_3 \times V_1} \quad (1)$$

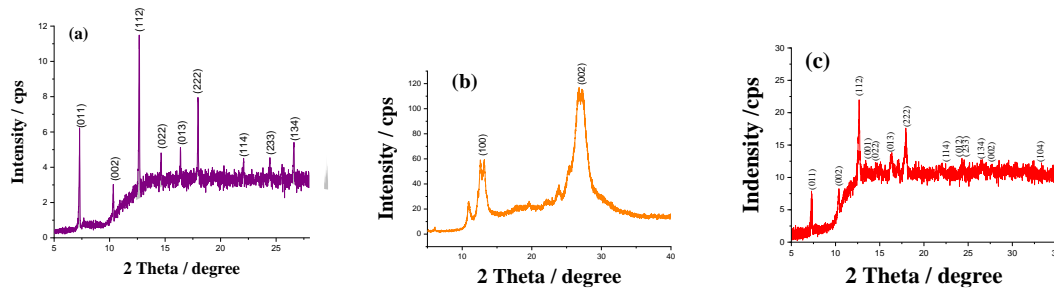
Sau khi xác định được nồng độ AO ban đầu C_o (μg/mL); các mẫu măng chua, cải chua và dưa chua được thêm vào một lượng AO có nồng độ xác định C₁ (μg/mL). Tiếp tục xác định AO bằng phương pháp DPV được nồng độ AO là C₂ (μg/mL). Độ đúng của phương pháp được đánh giá qua giá trị độ thu hồi (Rev) như sau:

$$\text{Rev (\%)} = \frac{C_2 - C_o}{C_1} \times 100 \quad (2)$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

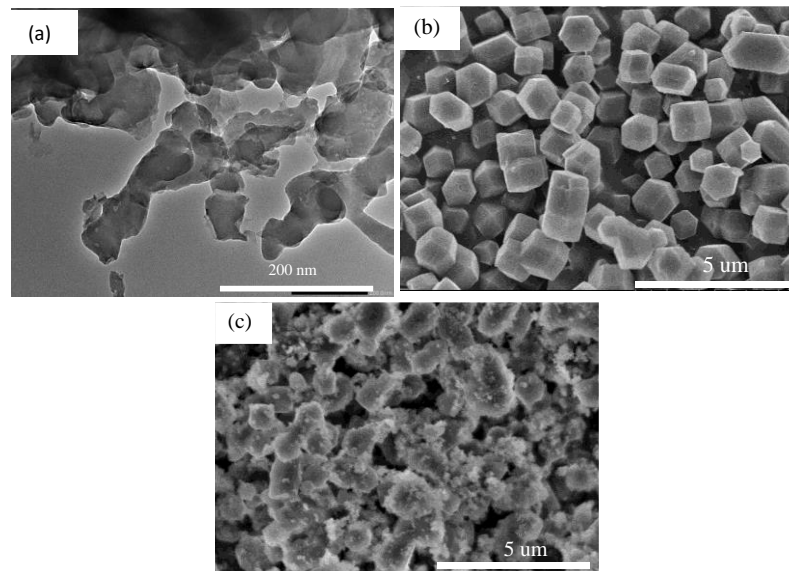
3.1. Đặc trưng vật liệu

Hình 1 trình bày giản đồ XRD của ZIF-67, g-C₃N₄, ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄. Kết quả cho thấy trong giản đồ XRD của ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ (c) có các đỉnh nhiễu xạ xuất hiện tại các góc nhiễu xạ 2θ = 7,4°; 10,4°; 12,7°; 14,8°; 16,5°; 18,0°; 22,1°; 24,5°; 26,7° tương ứng với các mặt (011), (002), (112), (022), (013), (222), (114), (233), (134) của tinh thể ZIF-67 [26]. Các pic được quan sát rõ ràng với cường độ cao, chứng tỏ vật liệu thu được có độ kết tinh ZIF-67 cao. Ngoài ra, hai pic đặc trưng của g-C₃N₄ tại 2θ = 13,4° và 27,5° tương ứng với hai mặt (100) và (002) [12], các pic đặc trưng tiêu biểu của Fe₂O₃ tại 2θ = 30,1°; 35° ứng với mặt (220), (311) (JCPDS: No.33-0664) với cường độ thấp. Điều này chứng tỏ sự hình thành ZIF-67 trên mẫu vật liệu này là nhiều nhất.



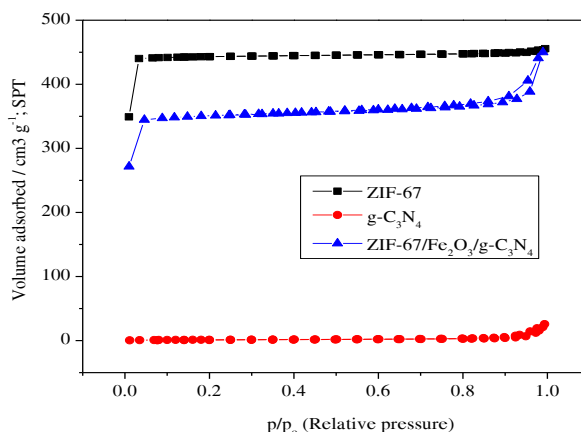
Hình 1. Giản đồ XRD của ZIF-67 (a); g-C₃N₄ (b) và ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ (c)

Ảnh SEM ở Hình 2 chỉ ra rằng các tinh thể ZIF-67 (b) kết tinh một cách riêng rẽ, không bị kết tụ vào nhau, các mặt tinh thể phẳng, rõ ràng. Khi biến tính với Fe₂O₃/g-C₃N₄ (c) thì các tinh thể trở nên xù xì và một phần bị kết dính vào nhau. Điều này được giải thích là do các hạt Fe₂O₃/g-C₃N₄ đã bao phủ bên ngoài bề mặt ZIF-67, chứng tỏ sự hình thành composite ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄. Kích thước tinh thể của vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ dao động khoảng 1 μ m.



Hình 2. Ảnh SEM của g-C₃N₄ (a); ZIF-67 (b) và ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ (c)

Diện tích bề mặt và tính chất xốp của vật liệu đã được nghiên cứu bằng phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitơ tại 77 K (Hình 3).

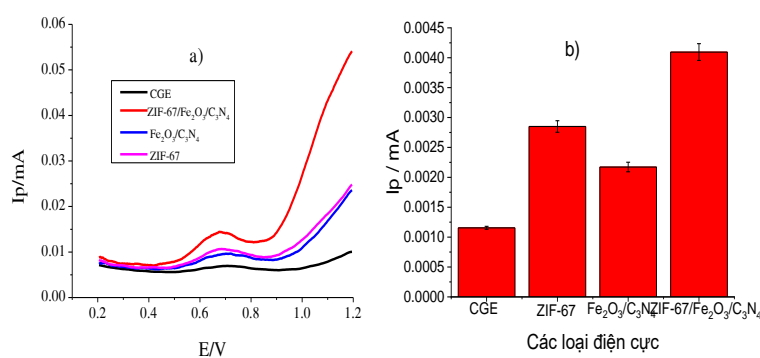


Hình 3. Đẳng nhiệt hấp phụ-giải hấp phụ nitơ của ZIF-67, g-C₃N₄ và ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄

Kết quả cho thấy đường cong đẳng nhiệt của ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ thuộc kiểu IV theo phân loại của IUPAC, kiểu đường cong đặc trưng của vật liệu mao quản trung bình. Diện tích bề mặt tính theo mô hình BET lên đến 1037,6147 m²/g, hơi thấp hơn so với ZIF-67 (1388 m²/g) do sự có mặt của các tinh thể Fe₂O₃. Tuy nhiên, cũng cho thấy vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ có diện tích bề mặt riêng khá cao.

3.2. Vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ trong biến tính điện cực

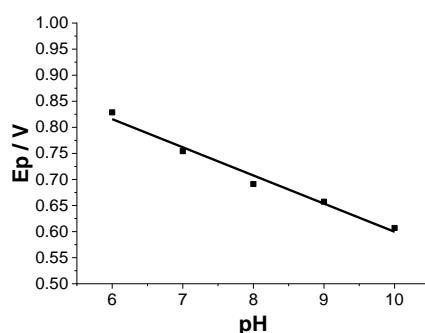
Để hiểu rõ vai trò của vật liệu composite ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ tổng hợp được trong việc phát hiện AO, các thí nghiệm được thực hiện trên các điện cực khác nhau như: điện cực nền GCE, GCE biến tính bằng ZIF-67, Fe₂O₃/g-C₃N₄ và ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ (Hình 4).



Hình 4. Các đường DPV của AO (a) và cường độ tín hiệu dòng đỉnh I_p của AO theo các điện cực khác nhau (b) (C_{AO} = 1.10⁻⁵ M, C_{B-RBS} = 0,1 M; pH = 9)

Kết quả cho thấy, khi dùng điện cực GCE thì tín hiệu dòng không đáng kể, pic thu được rộng, cường độ pic thấp, trong khi đó cường độ dòng đỉnh hoà tan trên điện cực ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ là lớn nhất. Chứng tỏ sự xuất hiện của vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ đóng vai trò xúc tác điện hóa, thúc đẩy quá trình phản ứng oxi hóa - khử của chất phân tích ở điện cực. Để chế tạo điện cực GCE biến tính bằng vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-

C₃N₄, chúng tôi khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình biến tính điện cực bao gồm: ảnh hưởng của lượng vật liệu và pH. Kết quả cho thấy dòng đỉnh của AO tăng cùng với việc tăng thể tích của huyền phù ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ đưa lên bề mặt điện cực GCE và đạt cực đại ở 5 μ L (1 μ g/mL). Để đánh giá tỷ lệ của electron và proton tham gia vào quá trình oxy hóa AO và cũng để lựa chọn pH tối ưu cho thí nghiệm, ảnh hưởng của pH đến sự đáp ứng thế của AO đã được khảo sát. Kết quả cho thấy tại các pH 3-5 thì tín hiệu dòng đỉnh AO xuất hiện không rõ ràng, dòng đỉnh hòa tan thấp. Khi tiếp tục tăng pH từ 6 đến 10 thì dòng đỉnh hoà tan đã xuất hiện rõ ràng hơn và đạt cực đại tại pH = 8. Do đó, chúng tôi chọn pH = 8 cho các thí nghiệm tiếp theo.



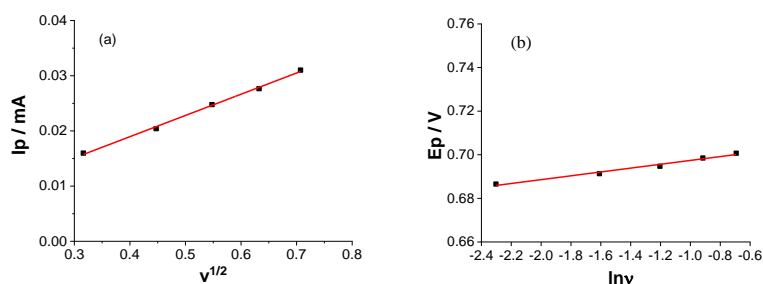
Hình 5. Mối tương quan giữa Ep và pH.

Quan hệ giữa thế đỉnh hoà tan anot ($E_{p,a}$) và pH thể hiện ở Hình 5, khi tăng pH từ 6 đến 10, thế đỉnh hoà tan dịch chuyển về phía âm hơn; điều đó cho thấy proton tham gia trực tiếp vào sự oxy hóa AO. Khi xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa E_p (V) và pH thu được phương trình như sau:

$$E_p = (1,14 \pm 0,03) + (-0,050 \pm 0,004) \text{ pH}, r = 0,999 \quad (3)$$

Theo phương trình Nernst, tại nhiệt độ 298K (25°C), ta có mối quan hệ giữa E_p và pH của một cặp oxy hóa khử liên hợp. Từ đó, ta xác định được mối quan hệ giữa n và p là $p = 0,91n$. Nghĩa là số electron và proton tham gia vào phản ứng oxy hóa ở điện cực là gần như nhau.

Từ mối quan hệ giữa tín hiệu Volt-Ampere và tốc độ quét có thể biết được cơ chế điện hóa xảy ra trên điện cực. Kết quả cho thấy dòng đỉnh (I_p) tăng khi tăng tốc độ quét thế, thế đỉnh anot ($E_{p,a}$) dịch chuyển về phía dương. Sự phụ thuộc của $E_{p,a}$ vào tốc độ quét chỉ ra rằng sự chuyển electron trong quá trình oxy hóa là bất thuận nghịch.



Hình 6. Mối tương quan giữa I_p và $v^{1/2}$ (a); giữa E_p và $\ln v$ (b).

Dòng đỉnh tăng cùng với việc tăng tốc độ quét thế trong phạm vi từ 0,1 V/s đến 0,5 V/s. Đường biểu diễn I_p theo $v^{1/2}$ (Hình 6a) cho biết phản ứng oxy hóa điện hóa bị chi phối bởi quá trình khuếch tán [7].

$$I_p = (0,0036 \pm 0,0006) + (0,038 \pm 0,001)v^{1/2}, r = 0,997 \quad (4)$$

Khi xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa E_p và $\ln v$ (Hình 6b), thu được phương trình như sau:

$$E_p = (0,7000 \pm 0,0009) + (0,0088 \pm 0,0007) \cdot \ln v, r = 0,991 \quad (5)$$

Như vậy, giữa E_p và $\ln v$ có tương quan tuyến tính tốt. Dựa trên cơ sở lý thuyết của Laviron [26], độ dốc của phương trình hồi quy tuyến tính giữa E_p và $\ln v$ chính bằng $RT/(1-\alpha)nF$. Với $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$, xét nhiệt độ ở $T = 298\text{K}$ (25°C), $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$. Hệ số $(1-\alpha) \cdot n$ của AO là 2,92. Với $\alpha = 0,5$ thì $n = 5,83$ (gần bằng 6). Vì vậy, số e trao đổi và số proton bằng 6.

Sự ảnh hưởng của các thông số máy phân tích đối với quá trình oxy hóa AO cũng đã được nghiên cứu. Kết quả là thời gian làm giàu 40 giây, thế làm giàu tại - 0,4 V, biên độ xung 0,05 V và bước thế tại 0,007 V được chọn cho khảo sát tiếp theo. Trong quá trình phân tích các mẫu thực tế, chúng tôi tiến hành nghiên cứu sự ảnh hưởng của một số chất cản trở vô cơ và hữu cơ có thể tồn tại trong chất cần phân tích như K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Na_2SO_4 , saccarose, glucose, sodium benzoate, saccharin. Kết quả cho thấy với tỷ lệ nồng độ mol giữa chất cản và AO là 50-80 : 1(M/M) có $\text{RSD} < 5\%$ chỉ ra rằng điện cực có thể được sử dụng để xác định chất phân tích trong sự hiện diện của những chất cản.

Độ lặp lại của phép đo DP-ASV trên điện cực biến tính bằng vật liệu ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ được đánh giá với các nồng độ AO khác nhau (10^{-5} M , $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 10^{-4} M). Kết quả RSD tính toán lần lượt là 2,4%; 3,4%; 1,3% chỉ ra rằng điện cực biến tính ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ có thể được sử dụng lặp lại để phát hiện AO trong vùng nồng độ thấp cũng như vùng nồng độ cao. Khoảng tuyến tính được khảo sát trong phạm vi nồng độ AO từ $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ đến $18 \cdot 10^{-6} \text{ M}$. Sự phụ thuộc của dòng anot vào nồng độ của

AO được xác định bằng phương pháp DP-ASV. Sự hồi quy tuyến tính I_p theo C_{AO} trong khoảng rộng nồng độ từ $1,9 \cdot 10^{-6}$ M đến $18 \cdot 10^{-6}$ M thu được phương trình sau:

$$I_p = (0,00066 \pm 0,00004) + (302 \pm 5) \times C_{AO}, r = 0,999 \quad (6)$$

Từ phương trình hồi quy tuyến tính cho thấy cường độ tín hiệu tăng tuyến tính với nồng độ chất phân tích (hệ số tương quan cao). Kết quả tính toán thu được LOD của AO là $6,5 \cdot 10^{-7}$ M; LOQ là $1,9 \cdot 10^{-6}$ M – $2,6 \cdot 10^{-6}$ M.

3.3. Phân tích mẫu thật

Bảng 1. Kết quả phân tích AO theo phương pháp DPV đề xuất và phương pháp HPLC

Mẫu	DPV				HPLC		
	C_0 ($\mu\text{g/mL}$)	C_1 ($\mu\text{g/mL}$)	C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	ReV (%)	C_0 ($\mu\text{g/mL}$)	C_2 ($\mu\text{g/mL}$)	ReV (%)
Măng chua	$0,402 \pm 0,011^{(*)}$	115	$2,362 \pm 0,206$	98	$0,393 \pm 0,007$	$2,453 \pm 0,004$	103
Cải chua	– ^(**)	115	$2,100 \pm 0,091$	105	–	$2,021 \pm 0,031$	101
Dưa chua	–	115	$2,020 \pm 0,068$	101	–	$2,060 \pm 0,009$	103

^(*)Giá trị trung bình \pm SD ($n = 3$); ^(**)không có tín hiệu AO

Kết quả cho thấy, ở mẫu măng chua có chứa AO, còn ở mẫu cải chua và dưa chua không tìm thấy AO. Để đánh giá độ đúng của phương pháp DPV, chúng tôi sử dụng phương pháp HPLC (Shimadzu 2030, Nhật) để xác định AO nhằm đối chứng. Phép kiểm chứng Paired two sample T-test được sử dụng, cho thấy kết quả xác định AO bằng phương pháp DPV và HPLC không khác nhau về mặt thống kê với $p = 0,49 > 0,05$ và $t(2) = 4,30 > t(p = 0,05; f = 2)$. Đồng thời độ thu hồi Rev từ 98% đến 105% cho thấy phương pháp DPV có độ thu hồi tốt (Bảng 1).

4. KẾT LUẬN

Vật liệu ZIF-67/ Fe_2O_3 /g- C_3N_4 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm. Vật liệu có kích thước và hình thái tinh thể khá đồng nhất với diện tích bề mặt riêng lớn, lên đến $1037,61 \text{ m}^2/\text{g}$. Vật liệu ZIF-67/ Fe_2O_3 /g- C_3N_4 là một chất biến tính điện cực có thể xác định được AO khi có mặt lượng chất cản trở khá lớn trong những mẫu thực phẩm. Cường độ dòng đỉnh tỉ lệ tuyến tính với nồng độ từ $1,9 \cdot 10^{-6}$ M đến $18 \cdot 10^{-6}$ M, LOD của AO là $6,5 \cdot 10^{-7}$ M và LOQ là $1,9 \cdot 10^{-6}$ M – $2,6 \cdot 10^{-6}$ M.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Tung *et al.* (2017). Auramine O, an incense smoke ingredient, promotes lung cancer malignancy, *Environ. Toxicol.*, vol. 32, no. 11, pp. 2379–2391.
- [2] S. Dixit, S. K. Khanna, and M. Das (2011). A simple method for simultaneous determination of basic dyes encountered in food preparations by reversed-phase HPLC, *J. AOAC Int.*, vol. 94, no. 6, pp. 1874–1881.
- [3] C. Tatebe, X. Zhong, T. Ohtsuki, H. Kubota, K. Sato, and H. Akiyama (2014). A simple and rapid chromatographic method to determine unauthorized basic colorants (rhodamine B, auramine O, and pararosaniline) in processed foods, *Food Sci. Nutr.*, vol. 2, no. 5, pp. 547–556.
- [4] J. Li *et al.* (2013). Simultaneous determination of eight illegal dyes in chili products by liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *J. Chromatogr. B*, vol. 942, pp. 46–52.
- [5] B. J. Sanghavi and A. K. Srivastava (2010). Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen, aspirin and caffeine using an in situ surfactant-modified multiwalled carbon nanotube paste electrode, *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 28, pp. 8638–8648.
- [6] J.-M. Zen and Y.-S. Ting (1997). Simultaneous determination of caffeine and acetaminophen in drug formulations by square-wave voltammetry using a chemically modified electrode, *Anal. Chim. Acta*, vol. 342, no. 2–3, pp. 175–180.
- [7] S. Chitravathi and N. Munichandraiah (2016). Voltammetric determination of paracetamol, tramadol and caffeine using poly (Nile blue) modified glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 764, pp. 93–103.
- [8] L. Xiao *et al.* (2014). Simultaneous detection of Cd (II) and Pb (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode, *Electrochim. Acta*, vol. 143, pp. 143–151.
- [9] X. Kang, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I. A. Aksay, and Y. Lin (2010). A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol, *Talanta*, vol. 81, no. 3, pp. 754–759.
- [10] R. T. Kachoosangi, G. G. Wildgoose, and R. G. Compton (2008). Sensitive adsorptive stripping voltammetric determination of paracetamol at multiwalled carbon nanotube modified basal plane pyrolytic graphite electrode, *Anal. Chim. Acta*, vol. 618, no. 1, pp. 54–60.
- [11] S. Yang *et al.* (2013). Exfoliated graphitic carbon nitride nanosheets as efficient catalysts for hydrogen evolution under visible light, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 17, pp. 2452–2456.
- [12] M. Groenewolt and M. Antonietti (2005). Synthesis of g-C₃N₄ nanoparticles in mesoporous silica host matrices, *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 14, pp. 1789–1792.
- [13] K. Chingin, R. H. Perry, S. D. Chambreau, and R. N. Zare, (2011). Generation of melamine polymer condensates upon hypergolic ignition of dicyanamide ionic liquids, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 50, no. 37, pp. 8634–8637.

- [14] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel (2009). Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 41, pp. 7502–7513, doi: 10.1002/anie.200806063.
- [15] L. J. Murray, M. Dincă, and J. R. Long (2009). Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, p. 1294, doi: 10.1039/b802256a.
- [16] E. Haque *et al.* (2010). Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates, *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1–3, pp. 535–542, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.05.047.
- [17] C. Wang *et al.* (2016). Zinc-substituted ZIF-67 nanocrystals and polycrystalline membranes for propylene/propane separation, *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 85, pp. 12578–12581, doi: 10.1039/C6CC06457D.
- [18] K.-Y. A. Lin and H.-A. Chang (2015). Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water, *Chemosphere*, vol. 139, no. 1, pp. 624–631, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.01.041.
- [19] J. Qian, F. Sun, and L. Qin (2012). Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals, *Mater. Lett.*, vol. 82, pp. 220–223.
- [20] B. Liu and B. Smit (2010). Molecular Simulation Studies of Separation of CO₂/N₂, CO₂/CH₄, and CH₄ /N₂ by ZIFs, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 18, pp. 8515–8522, doi: 10.1021/jp101531m.
- [21] R. Banerjee *et al.* (2008). High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture, *Science (80-.)*, vol. 319, no. 5865, pp. 939–943, doi: 10.1126/science.1152516.
- [22] J. McEwen, J.-D. Hayman, and A. Ozgur Yazaydin (2013). A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon, *Chem. Phys.*, vol. 412, pp. 72–76, doi: 10.1016/j.chemphys.2012.12.012.
- [23] D. Zhao *et al.* (2014). Highly Efficient Non-Precious Metal Electrocatalysts Prepared from One-Pot Synthesized Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 7, pp. 1093–1097, doi: 10.1002/adma.201304238.
- [24] L. T. L. Nguyen, K. K. A. Le, H. X. Truong, and N. T. S. Phan (2012). Metal–organic frameworks for catalysis: the Knoevenagel reaction using zeolite imidazolate framework ZIF-9 as an efficient heterogeneous catalyst, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 3, pp. 521–528, doi: 10.1039/C1CY00386K.
- [25] N. T. T. Tu *et al.* (2019). Synthesis of (Zn/Co)-based zeolite imidazole frameworks and their applications in visible light-driven photocatalytic degradation of Congo red, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 95, no. 1–2, pp. 99–110.
- [26] N. T. T. Tu *et al.* (2019). Microwave-assisted synthesis and simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol using ZIF-67-modified electrode, *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 17, pp. 11654–11670.
- [27] N. T. T. Tu, T. V. Thien, P. D. Du, V. T. T. Chau, T. X. Mau, and D. Q. Khieu (2018). Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution using zeolitic imidazolate framework–67, *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 2, pp. 2269–2280.

- [28] Y.-Z. Zhang *et al.* (2014). Porous hollow Co₃O₄ with rhombic dodecahedral structures for high-performance supercapacitors, *Nanoscale*, vol. 6, no. 23, pp. 14354–14359, doi: 10.1039/C4NR04782F.
- [29] F. Wei, J. Jiang, G. Yu, and Y. Sui (2015). A novel cobalt–carbon composite for the electrochemical supercapacitor electrode material, *Mater. Lett.*, vol. 146, pp. 20–22, doi: 10.1016/j.matlet.2015.01.143.
- [30] J. Zhengyuan, Z. Qitao, Y. Saisai, and O. Teruhisa (2015). Synthesis high specific surface area nanotube g-C₃N₄ with two-step condensation treatment of melamine to enhance photocatalysis properties.

RESEARCH ON THE SYNTHESIS OF ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ COMPOSITE MATERIALS AND APPLICATION

Dang Thi Ngoc Hoa^{1,2,*}, Nguyen Thi Thanh Tu³, Le Thi Kim Dung^{1,2}

¹ Faculty of Basic Sciences, University of Medicine and Pharmacy, Hue University

² Faculty of Chemistry, University of Sciences, Hue University

³ Faculty of Technology, Van Lang University, Ho Chi Minh City

*Email: dangthingochoa@gmail.com

ABSTRACT

In this study, we present the research results of ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ composite synthesis and electrode modification application to determine Auramine O in foods. Materials have been successfully synthesized by ultrasonic method and characterized by means of scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, nitrogen adsorption/desorption isotherm (BET). ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ modified electrode was used to develop a stripping voltammetric method for AO. The results show that ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ material has quite uniform crystal size and morphology with large specific surface area of 1037.1 m²/g. ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄ is an modified electrode that can determine AO in food samples. The peak current is linearly proportional to the AO concentration from 1.9 × 10⁻⁶ M to 18 × 10⁻⁶ M, the detection limit of AO is 6.5 × 10⁻⁷ M and the quantification limit is 1.9 × 10⁻⁶ M – 2.6 × 10⁻⁶ M.

Keywords: Auramine O, g-C₃N₄, modified electrode, ZIF-67/Fe₂O₃/g-C₃N₄.



Đặng Thị Ngọc Hoa sinh ngày 03/08/1986. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế năm 2008. Năm 2010, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa hữu cơ tại Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Từ năm 2012 đến nay, bà công tác Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Tổng hợp vật liệu mới; điện hóa và xúc tác.



Nguyễn Thị Thanh Tú sinh ngày 25/05/1978. Bà tốt nghiệp cử nhân chuyên ngành Hóa học tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế năm 2000 và tốt nghiệp Tiến sĩ ngành Hóa lý thuyết và Hóa lý năm 2020 tại trường Đại học Khoa học, Đại học Huế. Hiện nay, bà đang công tác tại trường Đại học Văn Lang.

Lĩnh vực nghiên cứu: vật liệu nano ứng dụng trong phân tích và xử lý môi trường.



Lê Thị Kim Dung sinh ngày 08/11/1984. Bà tốt nghiệp đại học năm 2008 ngành Hóa Phân tích tại Trường Đại học quốc gia V.N. Karazin Kharkiv, Ucraina. Năm 2009, bà tốt nghiệp thạc sĩ chuyên ngành Hóa Phân tích tại Trường Đại học quốc gia V.N. Karazin Kharkiv, Ucraina. Hiện tại, bà đang công tác tại Trường Đại học Y Dược, Đại học Huế.

Lĩnh vực nghiên cứu: Hóa phân tích.

