

## Cảm biến phân tích Sudan dựa trên vật liệu Ni/Graphen biến tính điện cực mực in Carbon

Lương Thị Thùy Dung<sup>1</sup>, Nguyễn Anh Tuấn<sup>2</sup>,  
Nguyễn Văn Thức<sup>1</sup>, Nguyễn Xuân Hoàn<sup>1</sup>, Nguyễn Xuân Việt<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,  
Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Khoa học và công nghệ (H09) - Bộ Công An, Hà Nội, Việt Nam

(Ngày đến tòa soạn: 14/07/2022; Ngày chấp nhận đăng: 05/10/2022)

### Tóm tắt

Trong nghiên cứu trình bày ở đây chúng tôi đưa ra quá trình biến tính hạt nano Ni trên bề mặt graphene dạng khử (rGO) trên bề mặt điện cực mực in các bon (SPCE) một cách đơn giản và hiệu quả. Hệ vật liệu thu được được đặc trưng tính chất bằng các phương pháp hóa lý như SEM và đo điện hóa. Kết quả cho thấy các hạt nano Ni thu được phân bố đồng đều trên bề mặt của vật liệu graphene dạng khử với kích thước hạt từ 10 - 20 nm. Tính chất điện hóa cho thấy vật liệu Ni/rGO/SPCE thể hiện khả năng trao đổi electron cao trong môi trường KOH 0,1 M. Ngoài ra hệ vật liệu composite Ni/rGO biến tính bề mặt điện cực SPCE tạo ra một cảm biến Sudan I có độ nhạy cao ( $9,13 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), khoảng hoạt động rộng (300 - 35.000 nM) và giới hạn phát hiện thấp - LOD (171,8 nM ( $3 \cdot \sigma$ )). Sự kết hợp của hệ 3 điện cực thu nhỏ (12,5 mm × 4 mm × 0,3 mm) với hệ vật liệu Ni/rGO có tính chất điện hóa cao mở ra triển vọng cho việc tạo ra một loại cảm biến điện hóa nhỏ gọn, độ nhạy cao trong việc phân tích Sudan I nói riêng và trong phân tích các chất cấm trong thực phẩm nói chung.

**Từ khóa:** Cảm biến điện hóa, Sudan I, Niken/graphene, an toàn thực phẩm, hệ ba điện cực dùng một lần.

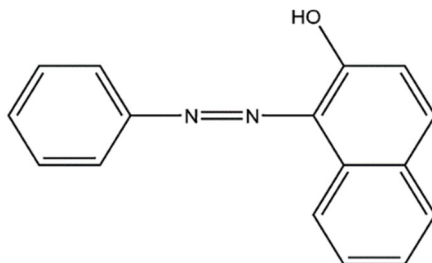
### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Đồ ăn muốn tăng thêm khẩu vị thường đi kèm với màu sắc bắt mắt hay có thêm gia vị, đặc biệt là thức ăn nhanh hoặc đường phố như khoai tây chiên, món rán. Tuy nhiên, do chạy theo lợi nhuận của người bán, một số chất tạo màu trong công nghiệp được đưa trái phép vào trong thực phẩm (đồ ăn, gia vị), trong số đó là phẩm màu công nghiệp Sudan I. Sudan I (1-phenylazo-2-naphthol - Hình 1) là thuốc nhuộm tổng hợp, được sử dụng rộng rãi để tạo màu trong các ngành công nghiệp như dầu mỡ, chất dẻo, dệt, giấy da, mực in, đánh bóng bề mặt. Do có tính không phai, giá thành thấp và phổ biến nên Sudan I được sử dụng để tạo màu trong thực phẩm, ví dụ như trong bột ớt và tương cà chua. Đến nay, chúng ta đã biết

\*Điện thoại: 0976 854 811

Email: vietnx@vnu.edu.vn

đến Sudan I là chất có khả năng gây ung thư do có thể chuyển hóa thành các tác nhân gây đột biến dẫn tới ung thư cho con người [1] và được Tổ chức nghiên cứu ung thư thế giới (IARC) xếp vào nhóm các chất gây ung thư loại III [2]. Vì vậy Sudan I bị cấm sử dụng làm chất phụ gia tạo màu trong thực phẩm.



**Hình 1.** Công thức cấu tạo của Sudan I (1-phenylazo-2-naphthol)

Cho tới nay, nhiều phương pháp đã được sử dụng để định lượng Sudan I như sắc ký lỏng hiệu năng cao [3], phương pháp phổ khối sử dụng kỹ thuật phun sương trên giấy (paper spray mass spectrometry) [4], cộng hưởng plasmon bề mặt [5], kỹ thuật phân tích huỳnh quang [6], quang phổ UV-Vis [7], các phương pháp điện hóa [8] và thí nghiệm hấp phụ miễn dịch gắn kết enzyme (ELISA) [9]. Do chứa các nhóm chức hoạt động –OH và –N=N– trong phân tử (Hình 1), nên Sudan I có thể bị oxi hóa hoặc khử trên bề mặt điện cực và phương pháp điện hóa có thể được ưu tiên khi xác định Sudan I. Vì phương pháp điện hóa có ưu điểm như cho độ nhạy cao, chính xác, chi phí thấp, khoảng hoạt động rộng và đo nhanh chóng.

Điện cực sử dụng trong nghiên cứu là hệ 3 điện cực thu nhỏ SPCE (screen-printed carbon electrode) kích thước 12,5 mm × 4 mm × 0,3 mm bao gồm: điện cực làm việc (WE) và điện cực đối (CE) làm từ mực in cacbon và điện cực so sánh (RE) là Ag/AgCl (Hình 4). Đây là loại điện cực dùng 1 lần, được sản xuất bằng phương pháp in lưới [10]. Ưu điểm của loại điện cực này là dễ dàng sản xuất hàng loạt với giá thành rẻ, kích thước nhỏ gọn, cấu hình phẳng, yêu cầu một lượng mẫu rất nhỏ khi đo và thiết lập hệ đo rất dễ dàng (kiểu plug in). Ngoài ra chúng cũng tiện lợi hơn rất nhiều so với điện cực rắn khác như glassy carbon do không cần phải mài, đánh bóng trước khi đo.

Chính vì vậy trong nghiên cứu này chúng tôi sử dụng phương pháp điện hóa để bước đầu xác định hàm lượng Sudan I dựa trên nền vật liệu graphen kết hợp với hạt nano chứa kim loại niken. Từ các nhận định đã trình bày ở trên cho thấy vật liệu hai chiều graphen với nhiều tính chất ưu việt khi kết hợp với hạt nano có chứa niken mở ra nhiều triển vọng mới trong việc xác định Sudan I bằng phương pháp điện hóa.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Dụng cụ, thiết bị

Thiết bị đo điện hoá đa năng (Autolab-30 - Hà Lan), Cân phân tích (AY 220, Shimadzu - Nhật Bản); Tủ sấy (Medcenter Einrichtungen GmbH, Đức); Tủ hút chân không (Model

281A); Bơm hút chân không (Model DOA-P504-BN, GAST - Mỹ); Máy ly tâm (Hermle); Bể siêu âm (Ultrasonic LC 60 H); và một số dụng cụ thí nghiệm khác. Hệ 3 điện cực thu nhỏ (SPCE) được mua từ Nhật bản.

## 2.2. Hóa chất

Bột graphit tự nhiên (325 mesh, GAK-2, Ukraine), Sudan I - CAS 842-07-9 (Sigma-Aldrich).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% (Merck),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  98% (loại AR của TQ), HCl đặc 36% (Merck), Dimethylformamide - DMF khan (Merck), etanol khan (Merck).  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , KOH. Nước cất 2 lần và nước đề ion.

## 2.3. Quy trình thực nghiệm

### 2.3.1. Điều chế Graphen oxit (GO)

Xử lý nguyên liệu [11]: Cân 5 g bột graphit, nghiền trên cối mã não và rây qua rây có kích thước ( $40 \times 32 \mu\text{m}$ ). Đun nhẹ hỗn hợp gồm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc (7,5 mL),  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  (2,5 g) và  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2,5 g) tới  $80^\circ\text{C}$ . Cho từ từ 5 g bột graphit ở trên vào, khuấy từ ở  $80^\circ\text{C}$  cho tới khi hỗn hợp có màu xanh thẫm. Để cách nhiệt hỗn hợp, làm nguội về nhiệt độ phòng trong khoảng thời gian hơn 6 giờ. Pha loãng hỗn hợp với nước cất 2 lần, lọc và làm sạch hỗn hợp trên giấy lọc cho đến khi pH của dịch lọc đạt môi trường trung tính. Làm khô sản phẩm ở nhiệt độ phòng qua đêm.

Oxi hóa graphit thành graphen oxit được thực hiện theo quy trình công bố trong tài liệu [12]: Trộn hỗn hợp 2 acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{H}_3\text{PO}_4$  theo tỉ lệ thể tích 9 : 1 (90 : 10) vào bình cầu 250 mL, được làm lạnh tại nhiệt độ  $\sim 10^\circ\text{C}$ . Cho tiếp 1,0 g graphit đã xử lý ở trên vào bình cầu, khuấy nhẹ. Tiếp đến cho từ từ 6 g  $\text{KMnO}_4$  vào hỗn hợp, khuấy cho đến khi hỗn hợp đồng nhất. Hỗn hợp được giữ ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  trong 3 giờ, sau đó được làm lạnh về nhiệt độ phòng, pha loãng với nước cất. Trong hỗn hợp lúc này sẽ thu được acid dư và muối. Thêm 200 mL nước cất và 4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  để khử lượng mangan dư về hết dạng muối  $\text{Mn}^{2+}$ . Rửa gạn hỗn hợp 2 lần bằng dung dịch HCl 0,01 M. Tiếp tục rửa gạn bằng nước cất (khoảng 4 - 6 lần) để rửa hết đa phần ion  $\text{Cl}^-$ . Lọc hút từng lượng nhỏ và rửa để đảm bảo loại trừ tối đa ion  $\text{Cl}^-$  và các ion dư trong sản phẩm. Sấy GO thu được trong tủ sấy chân không, nhiệt độ phòng. Phân tán sản phẩm GO thu được trong nước đề ion với nồng độ 1,0 mg/mL. Rung siêu âm đến khi dung dịch trở lên đồng nhất thu được dung dịch graphen oxit 1,0 mg/mL.

### 2.3.2. Tổng hợp Ni/rGO

Quá trình khử đồng thời GO và  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  thành Ni/rGO được thực hiện bởi tác nhân khử dimethylformamide (DMF) [13]: lấy 10 mL dung dịch GO 1,0 mg/mL đem siêu âm với 10 mL dung dịch DMF trong 10 phút, sau đó cho thêm 250  $\mu\text{L}$  dung dịch  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  0,02 M (khoảng 0,465 mg  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  hay 0,2295 mg Ni). Đưa hỗn hợp lên bếp, khuấy từ và gia nhiệt ở  $80^\circ\text{C}$  trong 5 giờ. Làm lạnh hỗn hợp về nhiệt độ phòng, sau đó đem ly tâm và làm sạch với nước cất 2 lần để loại bỏ DMF dư. Phân tán Ni/rGO thu được trong 1 mL nước đề ion (dung dịch Ni/rGO) để tiến hành các thí nghiệm tiếp theo. Để so sánh, trong các thí nghiệm kiểm chứng, quá trình khử GO cũng được tiến hành trong các điều kiện tương tự như trên nhưng không có  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (dung dịch rGO).

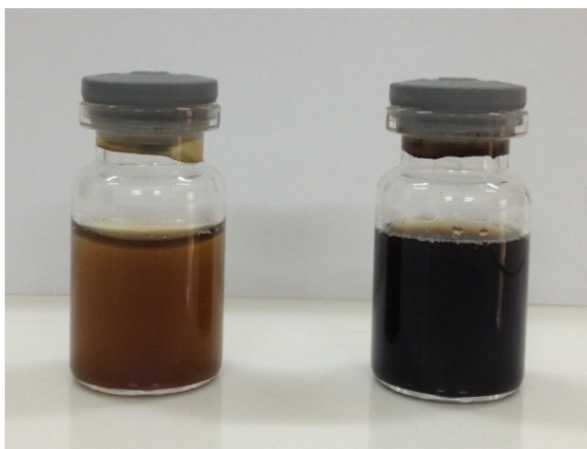
### 2.3.3. Chế tạo cảm biến điện hóa dựa trên hệ vật liệu Graphen và hạt nano có chứa kim loại Niken (Ni/rGO/SPCE)

Trước khi chế tạo cảm biến điện hóa, hệ 3 điện cực thu nhỏ SPCE được xử lý bề mặt để loại bỏ các khí hấp phụ và tăng độ thấm ướt bằng cách quét phân cực vòng (CV) trong dung dịch  $H_2SO_4$  2 M 10 vòng, tốc độ quét  $0,1 V \cdot s^{-1}$  trong khoảng thế  $0 \div 1,5 V$  vs AgCl/Ag trên thiết bị đo điện hoá đa năng, sau đó điện cực được rửa sạch và để khô ở nhiệt độ phòng. Để biến tính hệ 3 điện cực thu nhỏ (SPCE), nhỏ  $2 \mu L$  dung dịch Ni/rGO lên bề mặt điện cực SPCE, để khô ở nhiệt độ phòng trong khoảng 2 giờ, thu được điện cực Ni/rGO/SPCE. Sau mỗi lần đo, rửa sạch điện cực bằng nước cất 2 lần.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

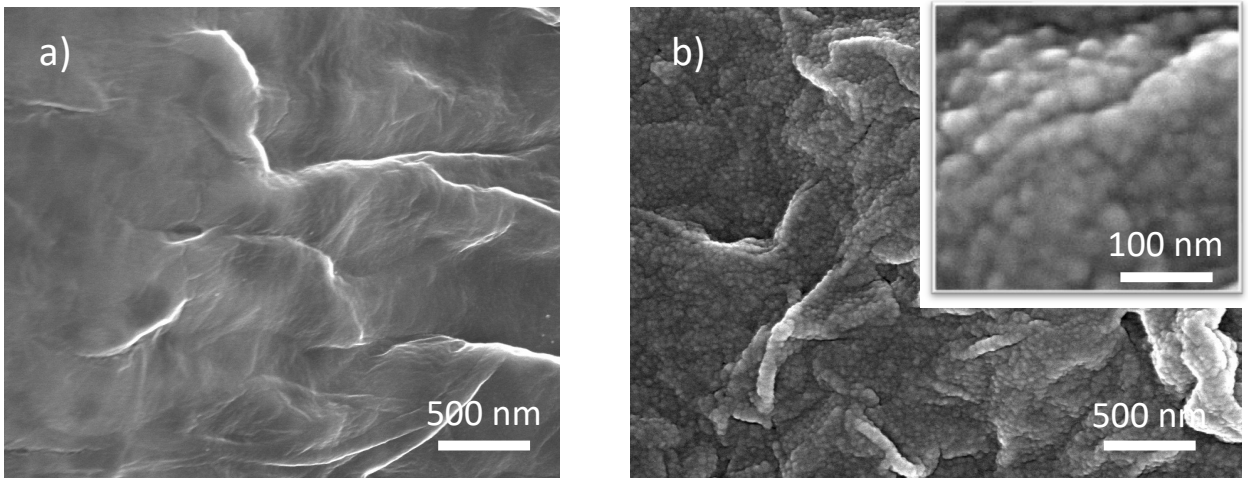
### 3.1. Các đặc trưng lý hóa của GO và rGO với hạt nano Ni

Trong nghiên cứu này, GO được khử thành rGO bằng DMF. Quy trình khử được trình bày chi tiết ở phía trên. DMF là dung môi có tính phân cực cao, có độ tan tốt trong khoảng rộng cho cả các hợp chất vô cơ và hữu cơ. DMF đóng vai trò là tác nhân khử trong các điều kiện thích hợp. Và khả năng khử của DMF phụ thuộc vào nhiệt độ là ý tưởng cho việc khử các hạt nano kim loại với hình khối và kích thước có thể kiểm soát được. DMF khử các nhóm chức chứa oxi trên bề mặt của GO. Sau khi khử, màu sắc của dung dịch đã thay đổi từ màu vàng nâu của GO sang màu đen của rGO (Hình 2).



**Hình 2.** Dung dịch GO trước (trái) và rGO trong nước sau (phải) khi khử với DMF

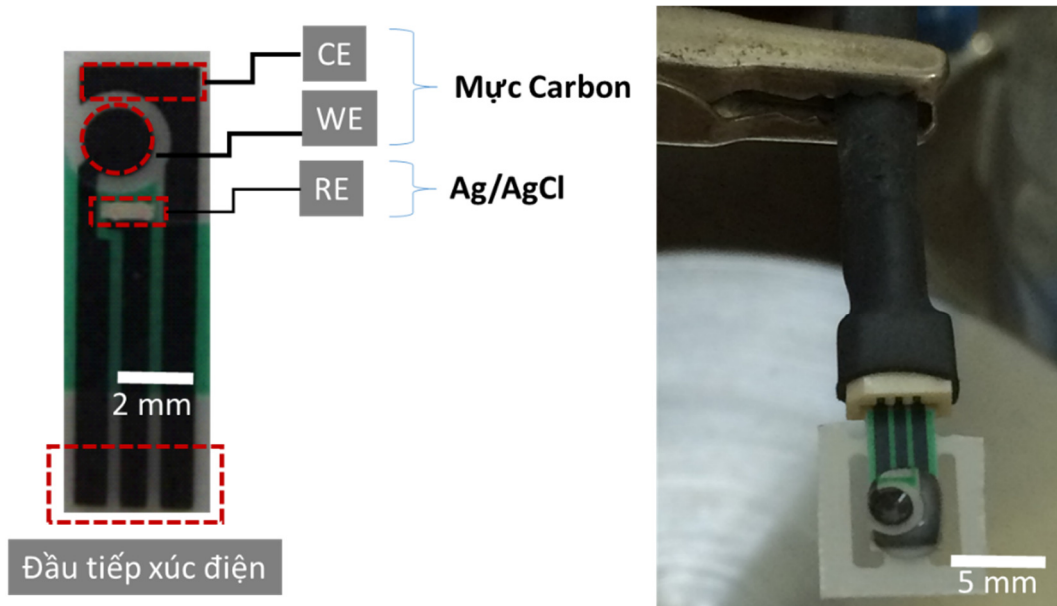
Trên Hình 3 thể hiện ảnh chụp SEM của mẫu rGO và mẫu Ni/rGO. Ảnh SEM trên Hình 3a cho thấy trên bề mặt rGO rất mịn và có các nếp gấp đặc trưng của graphene, còn trên Hình 3b thì thấy rõ các hạt nano Ni với kích thước khoảng 10 - 20 nm rất đồng đều trên bề mặt mẫu (hình nhỏ trong Hình 3b). Điều này chứng tỏ phương pháp khử đồng thời GO và  $Ni^{2+}$  đã diễn ra thành công. Đây là một phương pháp đơn giản để tiến hành và có độ lặp lại cao. Vật liệu rGO sau khi khử từ GO vẫn có khả năng tái phân bố tốt trong môi trường nước (Hình 2).



**Hình 3.** Ảnh SEM của các mẫu a) rGO và b) Ni/rGO

### 3.2. Tính chất điện hóa của hệ Ni/rGO khi biến tính SPCE trong môi trường kiềm đối với Sudan I

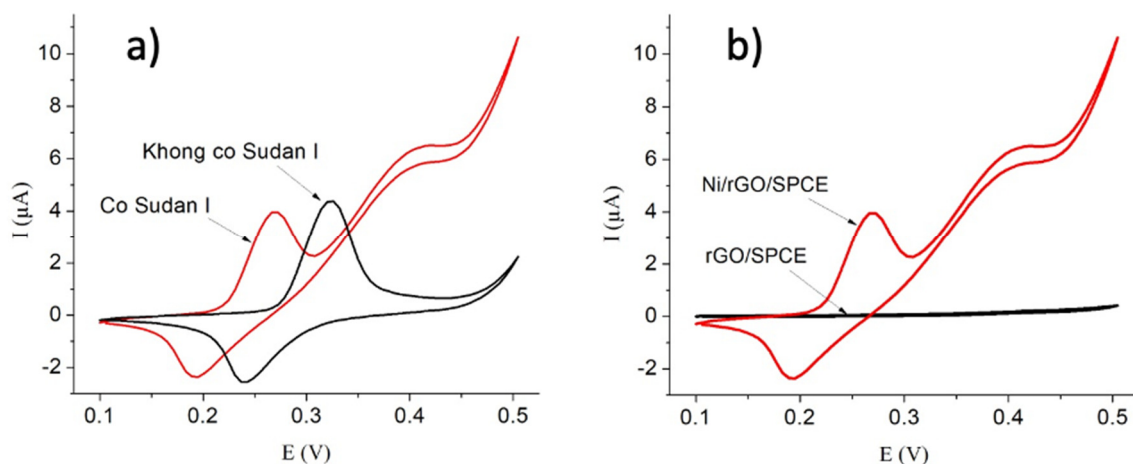
Hình 4 thể hiện cấu tạo của hệ 3 điện cực thu nhỏ SPCE (screen-printed carbon electrode) gồm điện cực làm việc (WE) có đường kính ~ 2 mm, điện cực đối (CE) và điện cực so sánh Ag/AgCl. Hệ điện cực này rất nhỏ gọn, thuận tiện trong thao tác và lượng mẫu sử dụng rất nhỏ (30  $\mu\text{L}$ ) như thể hiện trên Hình 4b.



**Hình 4.** Cấu tạo hệ 3 điện cực thu nhỏ SPCE và ảnh chụp khi đo tính chất điện hóa.

Hoạt tính điện hóa của điện cực Ni/rGO/SPCE với Sudan I 1,0  $\mu\text{M}$  được khảo sát bằng phép đo phân cực vòng trong môi trường KOH 0,1 M với tốc độ quét 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Để so sánh, chúng tôi đã thực hiện đối chứng với điện cực rGO/SPCE.



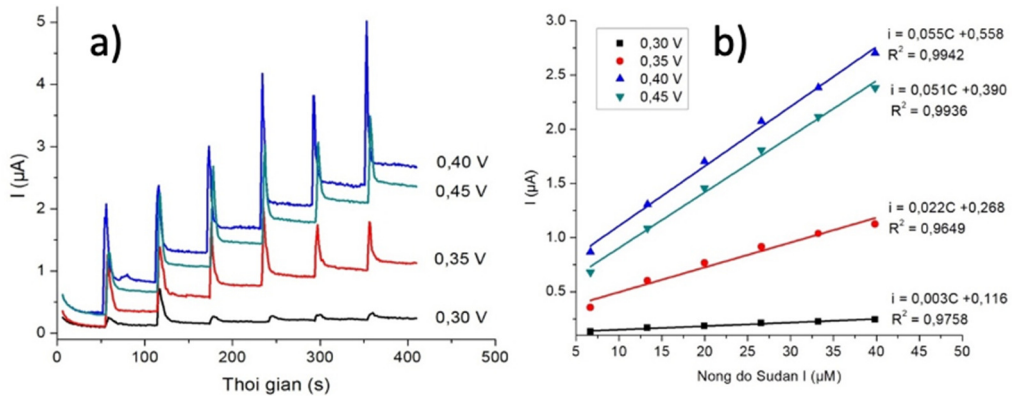


**Hình 5.** a) Đường cong phân cực (CV) của điện cực Ni/rGO/SPCE trong KOH 0,1 M khi không và có mặt 1,0  $\mu\text{M}$  Sudan I; b) Đường CV của điện cực rGO/SPCE và Ni/rGO/SPCE khi có mặt 1,0  $\mu\text{M}$  Sudan I trong KOH 0,1 M, tốc độ quét 50  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , quét thế từ trái sang phải và sau đó ngược lại.

Hình 5a cho thấy khi không có mặt Sudan I, hệ Ni/rGO biến tính SPCE thể hiện hoạt tính điện hóa đối với Ni tại  $E_{\text{pa}} = 0,326 \text{ V}$ ,  $i_{\text{pa}} = 4,39 \mu\text{A}$  tương ứng với quá trình chuyển  $\text{Ni}^{2+}$  lên  $\text{Ni}^{3+}$  và peak  $E_{\text{pc}} = 0,24 \text{ V}$  tương ứng với quá trình chuyển  $\text{Ni}^{3+}$  về  $\text{Ni}^{2+}$ , nhưng khi có mặt Sudan I vị trí các pic oxi hóa và khử của Ni đều bị dịch chuyển về phía âm, cường độ dòng giảm nhẹ và xuất hiện thêm pic oxi hóa của Sudan I tại thế  $E_{\text{pa}} = 0,421 \text{ V}$ . Điều này cho thấy các hạt nano Ni đã xúc tác cho quá trình oxi hóa Sudan I trên bề mặt điện cực Ni/rGO/SPCE. Hình 5b điện cực rGO/SPCE không thể hiện hoạt tính oxi hoá với Sudan I trong môi trường KOH (không có pic), trong khi đó điện cực Ni/rGO/SPCE lại có hoạt tính rất tốt đối với Sudan I (có pic). Trên đường cong phân cực (5a) của điện cực Ni/rGO/SPCE xuất hiện 2 pic oxi hóa: tại  $E_{\text{pa}} = 0,273 \text{ V}$  và  $i_{\text{pa}} = 3,96 \mu\text{A}$  (chuyển  $\text{Ni}^{2+}$  thành  $\text{Ni}^{3+}$ ) và pic oxi hóa của Sudan I tại  $E_{\text{pa}} = 0,421 \text{ V}$  và  $i_{\text{pa}} = 6,5 \mu\text{A}$ . Như vậy, hệ Ni/rGO khi biến tính SPCE thể hiện hoạt tính điện hóa tốt đối với Sudan I trong môi trường kiềm KOH 0,1 M.

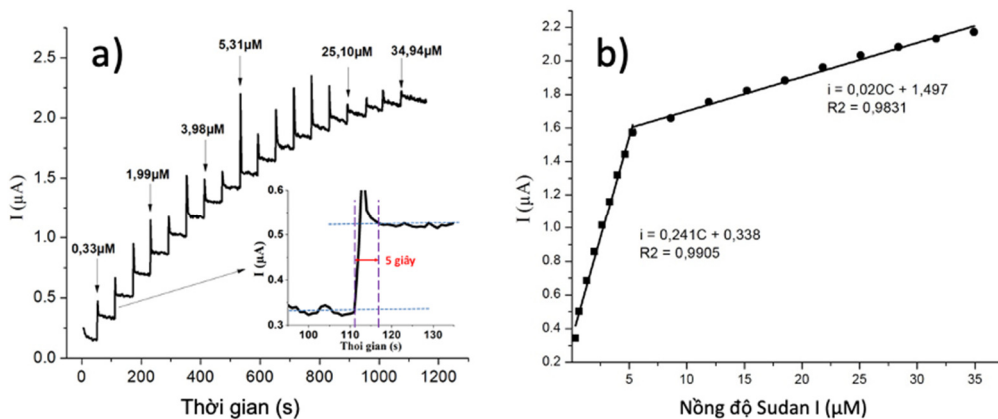
### 3.3. Lập đường chuẩn xác định Sudan I bằng phương pháp dòng - thời gian

Kỹ thuật đo dòng - thời gian (chronoamperometry) được áp dụng nhiều khi xác định nồng độ các chất cần phân tích do có ưu điểm là dễ tiến hành đo, mạch chế tạo đơn giản nên có thể chế tạo các thiết bị đo thu nhỏ. Trong kỹ thuật đo dòng - thời gian, để lập được đường chuẩn xác định hàm lượng Sudan I cần tìm thế làm việc tối ưu cho Sudan I. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát tìm thế tối ưu với các thế áp vào lần lượt là 0,30 V; 0,35 V; 0,40 V và 0,45 V và nồng độ dung dịch Sudan I thay đổi từ 6,7 - 39,8  $\mu\text{M}$ . Các phép đo dòng - thời gian và phương trình đường chuẩn ứng với các thế khác nhau được thể hiện trong Hình 6.



**Hình 6.** a) Đường dòng - thời gian của điện cực Ni/rGO/SPCE ứng với các thế 0,30 V; 0,35 V; 0,40 V và 0,45 V khi nồng độ dung dịch Sudan I lần lượt là 6,7; 13,3; 20,0; 26,6; 33,2; 39,8  $\mu\text{M}$ ; b) Đường chuẩn thể hiện ảnh hưởng của thế áp vào lên mối liên hệ của cường độ dòng thu được so với nồng độ sudan I trên điện cực Ni/rGO/SPCE.

Đường dòng - thời gian cho thấy Sudan I cho tín hiệu từ thế 0,30 V, tại thế 0,40 V, cường độ dòng cho tín hiệu tốt nhất. Tuy nhiên tại thế 0,45 V cường độ dòng lại giảm, có thể do nguyên nhân khi áp thế cao, các sản phẩm của quá trình oxi hóa Sudan I tích tụ trên bề mặt điện cực, làm cho điện cực bị thụ động hóa một phần và làm giảm hoạt tính điện hóa. Các đường chuẩn với các thế áp vào khác nhau với khoảng nồng độ của Sudan I từ 6,7 - 39,8  $\mu\text{M}$ . Từ các đường chuẩn này nhận thấy, với thế 0,40 V cho độ tín hiệu cường độ dòng cao nhất và độ nhạy cao nhất với hệ số góc của phương trình là  $0,055 (\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1})$ . Từ đó lựa chọn thế trong phép đo lập đường chuẩn xác định nồng độ Sudan I bằng phương pháp đo dòng - thời gian là 0,40 V. Đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ Sudan I vào cường độ dòng pic oxi hóa được lập bằng phương pháp đo dòng - thời gian với thế 0,40 V và nồng độ Sudan I lần lượt là 0,33; 0,67; 1,33; 1,99; 2,66; 3,32; 3,98; 4,64; 5,31; 8,61; 11,92; 15,22; 18,52; 21,81; 25,10; 28,38; 31,66 và 34,94  $\mu\text{M}$ . Các kết quả được chỉ ra trong Hình 6, Hình 7.



**Hình 7.** a) Đường dòng - thời gian của của dung dịch Sudan I trong KOH 0,1M với các nồng độ từ 0,3 đến 34,9  $\mu\text{M}$ ; hình nhỏ bên trong thể hiện thời gian đáp ứng với Sudan I trên điện cực Ni/rGO/SPCE; b) Mối quan hệ giữa tuyến tính của nồng độ Sudan I với cường độ dòng oxi hóa.

Với các điều kiện tối ưu đã lựa chọn, nhận thấy thời gian phản ứng diễn ra khá nhanh, khoảng 5 giây, cường độ dòng pic oxi hóa tỷ lệ với nồng độ Sudan I trong 2 khoảng từ 0,33 - 5,31  $\mu\text{M}$  và từ 5,31 - 34,94  $\mu\text{M}$ . Kết quả này tương đồng với các kết quả đã được công bố khi xác định Sudan I với điện cực glass cacbon được biến tính với tấm graphen được chức năng hóa bởi CTAB [14] và điện cực glass cacbon được biến tính với graphen gắn các hạt nano vàng [15].

Các phương trình đường chuẩn lần lượt là  $i_{pa} (\mu\text{A}) = 0,241 \times C (\mu\text{M}) + 0,338$  ( $R^2 = 0,9905$ ) và  $i_{pa} (\mu\text{A}) = 0,020 \times C (\mu\text{M}) + 1,497$  ( $R^2 = 0,9831$ ). Giới hạn phát hiện LOD của phép đo được thực hiện với phép đo dòng - thời gian của 7 mẫu trắng với thế 0,4 V. Các giá trị đo được thể hiện tại Bảng 1.

**Bảng 1.** Giá trị cường độ dòng của các mẫu trắng

Mẫu	1	2	3	4	5	6	7
$i (\mu\text{A})$	0,123	0,141	0,124	0,133	0,152	0,121	0,154

$\text{LOD} = 3\sigma/b = 0,1718 \mu\text{M}$  với  $\sigma = 0,0138$  [10] là độ lệch chuẩn của 7 mẫu trắng và  $b = 0,241$  là hệ số góc của phương trình tuyến tính trong khoảng nồng độ Sudan I từ 0,33 - 5,31  $\mu\text{M}$ . Độ nhạy là  $0,241 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$  hay  $9,13 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ .

**Bảng 2.** So sánh các nghiên cứu gần đây về phân tích Sudan I bằng phương pháp điện hóa

Sensor điện hóa	Kỹ thuật đo	Khoảng hoạt động ( $\mu\text{M}$ )	Giới hạn phát hiện (nM)	Độ nhạy ( $\text{nA}/\mu\text{M}$ )	Tài liệu tham khảo
MWCNT/GCE	CA	1,01 - 122	34,6	21,6	[16]
Ag/graphen oxit/GCE	CA	3,9 - 31,9	1.140,0	6,8	[17]
MWCNT/chitosan/GCE	DPV	0,1 - 1	30,0	10,6	[18]
Graphen/GCE	CV	0,075 - 7,5	40,0	3.460,0	[19]
ERGO/GCE	LSV	0,04 - 8,0	10,0	3.679,8	[20]
Gemini surfactant/onic liquid/MWCNT/GCE	LSV	0,05 - 2	30,0	4.280,0	[21]
AuNPs/RGO/GCE	LSV	0,01 - 70	1,0	1.346,0	[15]
CTAB-GNS/GCE	DPV	0,002 - 100,0	0,7	-	[14]
Ni/rGO/SPCE	CA	0,33 - 34,94	171,8	241,0	<b>Nghiên cứu này</b>

Để đánh giá khả năng phân tích Sudan I của điện cực Ni/rGO/SPCE, chúng tôi đã so sánh điện cực Ni/rGO/SPCE trong nghiên cứu này với các công trình xác định Sudan bằng phương pháp đo điện hóa đã được công bố trước đây, kết quả được tổng kết trong Bảng 2. Như vậy, có thể nhận thấy rằng điện cực Ni/rGO/SPCE có khoảng hoạt động lớn hơn so với phần lớn các công trình này, đây là điều rất quan trọng đến độ chính xác và dễ dàng chuẩn bị mẫu khi đo các mẫu thực chưa biết nồng độ. Giới hạn phát hiện của cảm biến được chế tạo cũng đủ nhỏ để có thể phát hiện ra hàm lượng Sudan I cỡ hàng trăm nM. Trong thực tế



có lẽ hàm lượng của Sudan I có thể cao hơn ngưỡng này nhiều do ở ngưỡng cỡ 100 nM thì dung dịch Sudan I hầu như không màu với mắt người.

#### 4. KẾT LUẬN

Đã thành công biến tính bề mặt điện cực SPCE với vật liệu Ni/rGO. Điện cực Ni/rGO/SPCE có hoạt tính điện hóa cao trong môi KOH 0,1 M và tính xúc tác oxi hóa điện hóa rất tốt với chất phân tích - Sudan I. Hệ vật liệu Ni/rGO biến tính điện cực SPCE có khả năng xác định Sudan I trong môi trường KOH 0,1 M với độ nhạy cao  $9,13 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ , khoảng hoạt động rộng từ 330 nM tới 35.000 nM, giới hạn phát hiện 171,8 nM ( $3 \cdot \sigma$ ). Sự kết hợp của hệ 3 điện cực thu nhỏ (12,5 mm  $\times$  4 mm  $\times$  0,3 mm) với hệ vật liệu Ni/rGO có tính chất điện hóa cao mở ra triển vọng cho việc tạo ra một loại cảm biến điện hóa nhỏ gọn, độ nhạy cao trong việc phân tích Sudan I nói riêng và trong phân tích các chất cấm trong thực phẩm nói chung.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. H. W. G. L. Li, J. R. Ren, L. Chen, Y.C. Li, J. F. Zhao, H. P. Zhao, Y. Y. Yuan, "Prediction of flexible/rigid regions from protein sequences using k-spaced amino acid pairs," *BMC Structural Biology*, vol 7, no.1, page 1-13, 2007.
- [2]. J. Zhang, M.-L. Wang, C. Shentu, W.-C. Wang, Y. He, and Z.-D. Chen, "Electrochemical detection of Sudan I by using an expanded graphite paste electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 685, pp. 47-52, 2012.
- [3]. T. O. C. Tatebe, N. Otsuki, H. Kubota, K. Sato, H. Akiyama, and Y. Kawamura, "Extraction method and determination of Sudan I present in sunset yellow FCF by isocratic high-performance liquid chromatography," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 3, no. 8, pp. 570-575, 2012.
- [4]. L. D. D. D. Taverna, F. Mazzotti, B. Policicchio, G. Sindona, "High-throughput determination of Sudan azo-dyes within powdered chili pepper by paper spray mass spectrometry," *Journal of Mass Spectrometry: JMS*, vol. 48, no. 5, pp. 544-547, 2013.
- [5]. X. G. T. X. Y. Xu, L. G. Cai, Z. L. Xu, H. T. Lei, H. Wang, and Y. M. Sun, "Molecularly imprinted polymer based surface plasmon resonance sensors for detection of Sudan dyes," *Analytical Methods*, vol. 6, no. 11, pp. 3751-3757, 2014.
- [6]. J. Z. X. Ye, H. Chen, X. Wang, and F. Huang, "Fluorescent nanomicelles for selective detection of Sudan dye in pluronic f127 aqueous media," *ACS Applied Materials. & Interfaces*, vol. 6, no.7, pp. 5113-5121, 2014.
- [7]. Y. E. U. Z. A. Alothman, M. Habila, A. Shabaka, M. Tuzen, and M. Soylak, "Membrane filtration of Sudan orange G on a cellulose acetate membrane filter for separation - preconcentration and spectrophotometric determination in water, chili powder, chili sauce and tomato sauce samples," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 50, no. 8, pp. 2709-2713, 2012.
- [8]. Y. Z. H. Yin, X. Meng, T. Tang, S. Ai, and L. Zhu, "Electrochemical behaviour of Sudan I at Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles modified glassy carbon electrode and its

- determination in food samples," *Food Chemistry*, vol. 127, no. 3, pp. 1348-1353, 2011.
- [9]. X. Z. H. X.C. Chang, Y. Q. Li, Y. J. Shang, Y. Z. Liu, G. J. P. Feng, and J. P. Wang, "Multidetermination of Para red and Sudan dyes in egg by a broad specific antibody based enzyme linked immunosorbent assay," *Food Control* vol. 22, no.11, pp. 1770-1775, 2011.
- [10]. S. Jampasa, W. Siangproh, K. Duangmal, and O. Chailapakul, "Electrochemically reduced graphene oxide-modified screen-printed carbon electrodes for a simple and highly sensitive electrochemical detection of synthetic colorants in beverages," *Talanta*, vol. 160, pp. 113-124, 2016.
- [11]. N. I. Kovtyukhova, et al, "Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations," (in EN), *Chemistry of Materials* vol. 11, no. 3, pp. 771-778, 1999.
- [12]. N. T. T. Hien, L. V. Thuong, H. M. Chi, T. Q.Minh, N. T. Hùng, and V. V. Hung, " Synthesis of graphene oxide as a high-temperature fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids from Vietnamese graphite," *Petrovietnam Journal*, no. 8, pp. 41-50, 2015.
- [13]. M. Gong, W. Zhou, M-C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M-C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D-Y. Wang, J. Yang, S. J. Pennycook, B-J. Hwang, and H. Dai, "Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis," *Nature Communications* vol. 5, article number: 4695, 2014.
- [14]. Q. F. Y. Mao, J. Li, L. Yu, and L-bo Qu, "A novel and green CTAB-functionalized graphene nanosheets electrochemical sensor for Sudan I determination," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 203, pp. 759-765, 2014.
- [15]. H. F. J. Li, J. Li, Y. Feng, Y. Zhang, J. Jiang, and D. Qian "Fabrication of gold nanoparticles-decorated reduced graphene oxide as a high performance electrochemical sensing platform for the detection of toxicant Sudan I," *Electrochimica Acta*, vol. 167, pp. 226-236, 2015.
- [16]. L. Z. D. Yang, and X. Jiang, "Electrochemical reaction mechanism and determination of Sudan I at a multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 640, no. 1-2, pp. 17-22, 2010.
- [17]. E. Prabakaran, and K. Pandian, "Amperometric detection of Sudan I in red chili powder samples using Ag nanoparticles decorated graphene oxide modified glassy carbon electrode," *Food Chemistry*, vol. 166, pp. 198-205, 2015.
- [18]. W. T. M. Wu, J. Gu, Q. Wang, P. He, and Y. Fan, "Electrochemical detection of Sudan I using a multi-walled carbon nanotube/chitosan composite modified glassy carbon electrode," *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 4, no. 6A, pp. 1-6, 2013.
- [19]. M. C. X. Ma, and Z. Wang, "Electrochemical determination of Sudan I in food samples at graphene modified glassy carbon electrode based on the enhancement effect of sodium dodecyl sulphonate," *Food Chemistry*, vol. 138, no. 2-3, pp. 739-744, 2013.

- [20]. X. Z. L. Zhang, X. Li, Y. Peng, H. Shen, and Y. Zhang, "Determination of Sudan I using electrochemically reduced graphene oxide," *Analytical Letters*, vol. 46, no. 6, pp. 923-935, 2013.
- [21]. Y. Z. Z. Mo, F. Zhao, F. Xiao, G. Guo, and B. Zeng, "Sensitive voltammetric determination of Sudan I in food samples by using gemini surfactant-ionic liquid-multiwalled carbon nanotube composite film modified glassy carbon electrodes," *Food Chemistry*, vol. 121, no.1, pp. 233-237, 2010.

## Electrochemical detection of Sudan based on Ni/Graphene modified screen-printed carbon electrode

Luong Thi Thuy Dung, Nguyen Anh Tuan<sup>2</sup>, Nguyen Van Thuc<sup>1</sup>,  
Nguyen Xuan Hoan<sup>1</sup> and Nguyen Xuan Viet<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, VNU University of Science, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup>Institute of Science and Technology (H09), Hanoi, Vietnam

### Abstract

In the work reported here, the simple and efficient modification of Ni nanoparticles /reduced graphene (rGO) on the surface of the screen-printed carbon electrode (SPCE) was demonstrated. The obtained composited materials were characterized by physicochemical methods such as SEM and electrochemical techniques. The results show that the Ni nanoparticles are uniformly distributed on the surface of the reduced graphene material with the particle size from 10 - 20 nm. The electrochemical properties show that the Ni/rGO/SPCE material exhibits high electron exchange ability in 0.1 M KOH media. In addition, the Ni/rGO composited material modified SPCE to form a Sudan electrochemical sensor. The sensor has high sensitivity ( $9.13 \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), wide dynamic range (300 nM - 35,000 nM) and low limit of detection - LOD ( $171.8 \text{ nM} (3 \cdot \sigma)$ ). The combination of a miniaturized 3-electrode system (12.5 mm x 4 mm x 0.3 mm) with a highly electrochemical activity of Ni/rGO composited material pave the prospect for the creation of a new type of electrical sensor: compact, high sensitivity in the analysis of Sudan I in particular and in the analysis of banned substances in food in general.

**Keywords:** *Electrochemical sensor, Sudan I, Nickel/graphene, food safety, disposable three-electrode system.*