

CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC POLYME IN KHUÔN PHÂN TỬ (MIP) NỀN GRAPHEN VÀ BƯỚC ĐẦU ĐÁNH GIÁ TÍNH NHẠY VỚI BISPHENOL A

Đến tòa soạn 14 - 06 - 2016

Hà Bảo Trung, Bùi Thanh Duy, Nguyễn Lê Huy, Nguyễn Văn Anh

Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Đỗ Phúc Quân

Trung tâm Nghiên cứu công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững (CETASD)

Nguyễn Tuấn Dung

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Trần Đại Lâm

Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

SUMMARY

FABRICATION OF MOLECULAR IMPRINTED POLYMER (MIP)-GRAPHENE MODIFIED ELECTRODES AND INITIAL EVALUATION FOR BISPHENOL-A SENSITIVITY

A promising potential of a molecularly imprinted nanocomposite thin film based on poly(1,5-diaminonaphthlene) toward selectively detecting bisphenol A (BPA) was reported. This composite thin film was prepared by in-situ electrodeposition of 1,5-diaminonaphthlene)-bisphenol A in an aqueous solution onto a glassy carbon electrode modified by monolayer graphene. This electrode was easily prepared and highly stable. The template BPA was removed BPA by immersing the prepared electrode in ethanol, generating a GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP sensor. The capacity of BPA sensing was tested at BPA concentrations of 10 μ M and 20 μ M in phosphate buffer (pH 7.2) using Cyclic Voltammetry. The results indicated the potential of this MIP sensor in BPA detection. The sensitivity of the sensors can be improved by using more highly sensitive electrochemical techniques as Differential Pulse Voltammetry or Square Wave Voltammetry.

Keywords: Graphene, electrochemical MIP, bisphenol A.

1. MỞ ĐẦU

Công nghệ in khuôn phân tử (Molecular Imprinting Technology, MIT) là công nghệ nhằm tạo ra các thụ thể có tính đặc hiệu về hình dạng động học ở kích thước phân tử, nó được coi là kỹ thuật mô phỏng tự nhiên như phản ứng giữa kháng thể và các thụ thể sinh học [1]. MIT sử dụng polyme làm vật liệu tạo khuôn và được gọi là polyme in khuôn phân tử (Molecularly Imprinted Polymers, MIP). Nhìn chung, MIP được chế tạo bằng cách đồng trùng hợp với sự có mặt của mẫu làm khuôn; sau khi loại bỏ mẫu ra khỏi bề mặt polyme sẽ cho phép bắt giữ với phân tử đích với độ đặc hiệu rất cao, có thể so sánh ngang với các quá trình sinh học. Thậm chí, một số nghiên cứu còn chỉ ra các thụ thể MIP nhân tạo này có độ bền hóa học và vật lý lớn hơn so với yếu tố sinh học [2, 3]. Ứng dụng của MIP chủ yếu được đề cập đến trong lĩnh vực chiết-tách và cảm biến đặc biệt là các cảm biến áp dụng nguyên lý quang học.

Trong báo cáo này, chúng tôi sử dụng vật liệu polyme dẫn điện poly(1,5-diaminonaphthalen) [P(1,5DAN)] để chế tạo vật liệu MIP ứng dụng trong phát hiện bisphenol A (BPA), một chất được sử dụng nhiều trong công nghiệp chế biến chất dẻo. Một số tác hại của BPA khi bị phơi nhiễm vào thực phẩm đã được các nhà khoa học chỉ ra như là gây rối loạn hệ nội tiết, ảnh hưởng đến chức năng sinh sản, hoặc có khả năng dẫn đến bệnh tim mạch...[4] Do vậy, ngày nay trong nhiều dụng cụ đựng thực phẩm người ta đã ghi “không dùng BPA” trên nhãn hàng hóa để người tiêu dùng qua đó nhận biết sản phẩm an toàn. Các nghiên cứu xác định PBA theo kỹ thuật MIP chủ yếu dùng nguyên lý quang học như phổ huỳnh quang hay phổ Raman tăng cường bề mặt [5, 6], nguyên lý điện hóa vẫn còn khá mới mẻ và rất có tiềm năng để phát triển đặc biệt là các khám phá gần đây liên quan đến các loại polyme dẫn điện và các vật liệu nano vô cơ như graphen. Các đánh giá bước đầu về hành vi điện hóa của điện cực MIP trên cơ sở P(1,5DAN) và graphen với BPA trong môi trường nước sẽ được trình bày trong báo cáo này.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Bột Graphen đơn lớp (Gr) được mua từ ACS Material có diện tích bề mặt đo theo BET từ 400 tới 1000m²/g, trở kháng nhỏ hơn 0,30Ω·cm. Gr được cân trên cân phân tích và phân tán trong nước với sự hỗ trợ của siêu âm. Hàm lượng Gr trong dung dịch được xác định thông qua đo độ hấp thụ quang tại bước sóng $\lambda=660\text{nm}$ dựa trên hệ số hấp thụ mol phân tử $\varepsilon=6600\text{ml/mg.m}$ đã được Mustafa Lotya và cộng sự đưa ra tại [7]. Monome 1,5-diaminonaphthalen (1,5DAN), LiClO₄, HClO₄, Bisphenol A (BPA), đệm photphat (PBS) có pH = 7,2; K₃[Fe(CN)₆] và K₄[Fe(CN)₆] đều là sản phẩm được mua từ hãng Sigma-Andrich.

Các nghiên cứu điện hóa trong báo cáo này được thực hiện trên máy đo điện

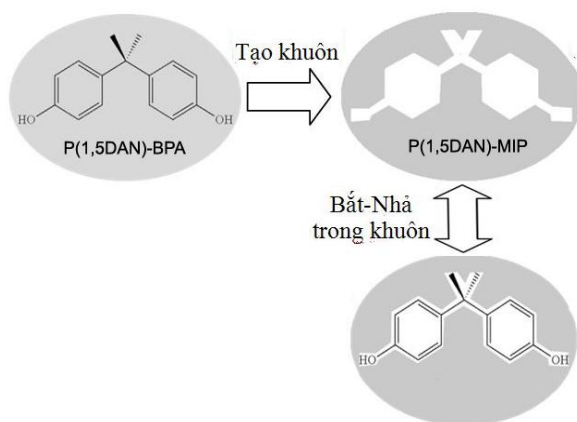
hóa đa năng PalmSen3 (Palm Instruments BV, Houten, The Netherlands) sử dụng phần mềm PStTrace 4.7 với cấu hình điện cực là hệ ba điện cực truyền thống bao gồm điện cực làm việc là điện cực than thủy tinh (GC) hay điện cực GC biến tính, điện cực đối là điện cực thanh bạch kim (Pt) và điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa KCl (SCE).

2.2. Tổng hợp màng polyme P(1,5DAN)-BPA trên điện cực GC/Gr

Điện cực GC (đường kính 3mm) được mài sạch đến sáng gương trên thảm nhung, sau đó được rửa sạch và thổi khí trơ tới khô. Tiếp theo, 5 μ L dung dịch Gr nồng độ 0,01 mg/ml được nhỏ lên trên điện cực rồi để khô tự nhiên tại nhiệt độ phòng để thu được điện cực GC/Gr. Các điện cực GC/Gr này được đưa vào bình điện phân để tiến hành trùng hợp điện hóa màng poly(1,5-diaminonaphthalen)-Bisphenol A [P(1,5DAN)-BPA] theo kỹ thuật Von-Ampe vòng (CV) từ -0,1 V tới +0,95 V, tốc độ quét 50 mV/s trong dung dịch gồm 1,5DAN 1,0mM, BPA 1mM, LiClO₄ 0,1M và HClO₄ 1M. Một dung dịch monome không có BPA cũng được chuẩn bị và tiến hành trùng hợp trong cùng điều kiện để so sánh.

2.3. Chế tạo điện cực MIP và đánh giá tính nhạy điện hóa với BPA

Để chế tạo điện cực polyme in khuôn phân tử (GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP), các điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-BPA được tiến hành loại bỏ BPA khỏi bề mặt màng bằng cách ngâm trong dung môi là ethanol 90% trong 2 giờ. Khảo sát hành vi điện hóa của điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP và đánh giá tính nhạy với BPA được thực hiện qua phổ Von-Ampe vòng trong khoảng điện thế từ -0.65 tới +0.5V, tốc độ quét 50mV/s.

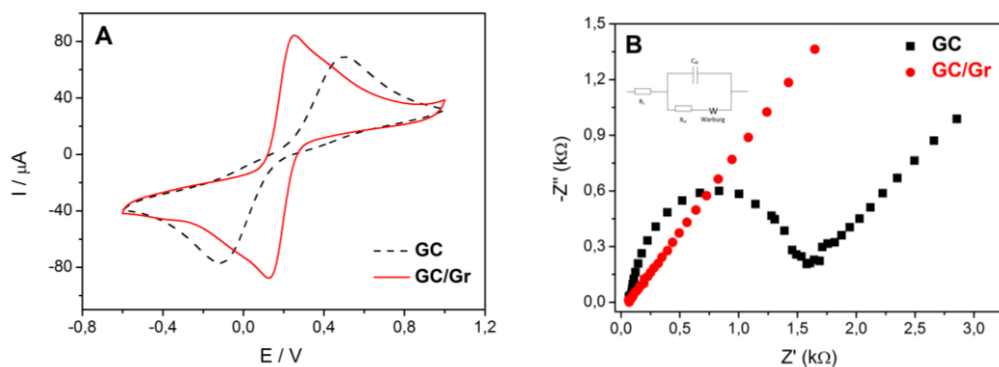


Hình 1: Sơ đồ mô tả quá trình chế tạo điện cực MIP

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Biến tính điện cực bằng Graphen

Hành vi điện hóa của điện cực GC trước và sau khi biến tính bằng Gr trong dung dịch K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] 5 mM được đưa ra tại hình 2A và 2B thông qua đường cong Von-Ampe vòng (CV) và phổ tổng trở điện hóa (EIS) tương ứng.



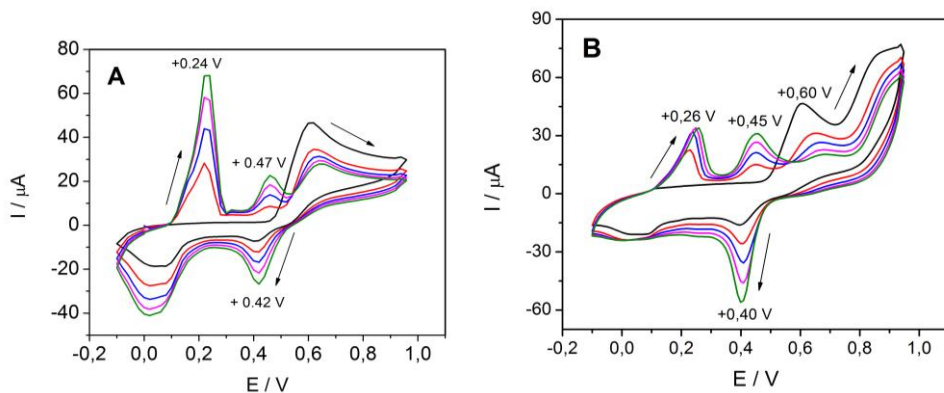
Hình 2: (A) Phổ CV và (B) Phổ Nyquist của điện cực GC và GC/Gr trong dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5 mM

Tại hình 2A, trong hệ thuận nghịch $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$, khoảng cách đỉnh thế oxy hóa và khử của điện cực GC là $\Delta E_{pGC} = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,61V$; khoảng cách đỉnh thế oxy hóa và khử của điện cực GC/Gr là $\Delta E_{pGC/Gr} = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,13V$. Nghĩa là khi được biến tính bởi Gr, khoảng cách đỉnh thế được thu hẹp lại, sự trao đổi điện tử nhanh hơn hẳn so với điện cực trần. Kết quả đo phổ tổng trở điện hóa (EIS) từ tần số 10.000 Hz tới 0,01 Hz, tại thế mạch hở và mô phỏng mạch tương đương theo mô hình được chèn trong hình 2B cũng cho kết quả điện trở trao đổi điện tích (R_{ct}) trên điện cực GC/Gr là $0,2k\Omega$ giảm mạnh so với điện cực GC trần là $1,5k\Omega$. Như vậy, điện cực GC/Gr có khả năng dẫn điện tốt hơn và sự trao đổi điện tử trên bề mặt điện cực xảy ra nhanh hơn.

3.2. Tổng hợp điện hoá màng P(1,5DAN)-BPA

Hình 3 dưới đây biểu diễn phổ CV quá trình trùng hợp điện hóa màng P(1,5DAN)-BPA (hình 3B); đồng thời, điện cực P(1,5DAN) không chứa BPA cũng được chuẩn bị để so sánh (hình 3A).

Có thể thấy rằng phổ CV trùng hợp màng P(1,5DAN)-BPA mang đầy đủ các đặc trưng của quá trình phát triển màng P(1,5DAN) như việc quan sát thấy các cặp pic $+0,24/0,0V$ và $+0,47/+0,42V$. Tuy nhiên, khi có BPA trong dung dịch trùng hợp, có sự xuất hiện dòng oxy hóa tăng tại khoảng thế $+0,8V$ tới $+0,95V$.

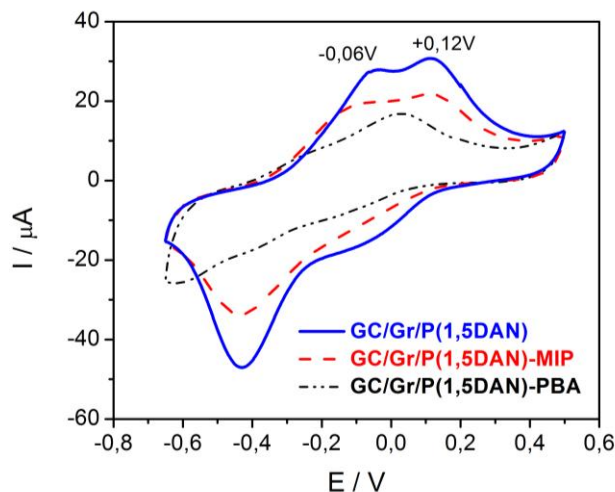


Hình 3: Phổ CV trùng hợp điện hóa màng P(1,5DAN) trong dung dịch không có (A) và có BPA (B) trên điện cực GC/Gr

Kết quả này phù hợp với các báo cáo trước đây về khoảng điện thế oxy hóa của BPA. Một điểm đáng chú ý trong phổ CV trùng hợp đó là tại các vòng quét, trong khoảng thế từ +0,8V tới +0,95V vẫn có sự tăng dòng oxy hóa. Điều này rất khác biệt nếu quét điện cực trong dung dịch chỉ có BPA, dòng sẽ sụt ngay sau vòng quét đầu tiên do hiệu ứng che phủ gây ra bởi nhóm phenol trên bề mặt điện cực [8]. Điều này chứng tỏ có sự kết hợp BPA cùng sự phát triển của màng P(1,5DAN) sau mỗi vòng trùng hợp. Kết quả này khẳng định sự tạo thành màng P(1,5DAN)-BPA trên điện cực GC/Gr bằng phương pháp điện hóa.

3.3 Chế tạo điện cực MIP và đánh giá tính nhạy điện hóa với BPA

Sự khảo sát hành vi điện hóa của điện cực trước và sau khi loại bỏ BPA khỏi màng composit để tạo thành điện cực polyme in khuôn phân tử GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP được thể hiện trong hình 4, và điện cực GC/Gr/P(1,5DAN) cũng được quét CV trong cùng điều kiện để so sánh. Các điện cực được đo trong đệm PBS, tốc độ quét thế 50mV/s.

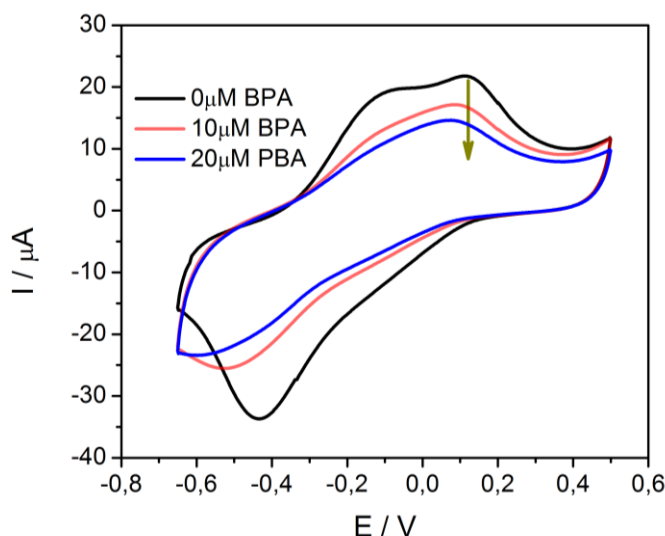


Hình 4: Phổ CV của điện cực GC/Gr/P(1,5DAN); GC/Gr/P(1,5DAN)-BPA trước và sau khi tạo khuôn BPA bằng EtOH

Có thể thấy, trong phổ CV của điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-BPA (đường ----) không nhìn rõ pic oxy hóa và cường độ dòng thấp hơn so với điện cực GC/Gr/P(1,5DAN) (đường -). Sau khi điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-BPA được ngâm trong ethanol 90%, phổ CV (đường ---) cho thấy sự tăng cường độ dòng và có xuất hiện hai pic ở khoảng -0,06V và +0,12V rõ ràng hơn. Điều này là do, BPA không có tính dẫn điện nên khi bị loại khỏi bề mặt điện cực sẽ phục hồi hoạt tính điện hóa của màng P(1,5DAN) vốn có tính dẫn khá tốt trong môi trường trung tính. Như vậy có thể nói, BPA đã được loại một phần ra khỏi màng P(1,5DAN)-BPA và tạo thành điện cực polyme in khuôn phân tử GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP.

Từ các kết quả trên, điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP được đem ngâm 10 phút

trong dung dịch BPA ở các nồng độ $10\mu\text{M}$ và $20\mu\text{M}$, sau đó được rửa nhẹ bằng nước, rồi đưa trở lại bình điện phân để quét phổ CV với nền điện ly là đệm PBS. Các kết quả chỉ ra tại hình 5.



Hình 5: Phổ CV của điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP trong đệm PBS tại những nồng độ BPA khác nhau (0; 10; $20\mu\text{M}$)

Sự bắt-nhả BPA trong khuôn phân tử nền Gr/P(1,5DAN) thể hiện rõ rệt trên phổ CV khi cường độ dòng giảm tỷ lệ với nồng độ BPA và có hành vi điện hoá giống như điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-BPA (đã trình bày trên hình 4). Điều thú vị là phổ CV của điện cực GC/Gr/P(1,5DAN)-MIP ổn định và trùng khít lên nhau ngay ở vòng quét thứ 2, điều này là khác so với các công bố trước đây [8] cho thấy sự suy giảm nhanh cường độ dòng do BPA phủ lên lên điện cực làm mất đặc tính dẫn điện của điện cực. Như vậy, bước đầu có thể kết luận sự hình thành khuôn BPA trên điện cực đã tạo ra các buồng phản ứng điện hoá kích thước phân tử dẫn đến sự ổn định hành vi điện hoá của điện cực và có khả năng chọn lọc theo kích thước động học của phân tử BPA.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu cho thấy sự trùng hợp điện hóa *in-situ* màng polyme P(1,5DAN)-BPA bằng phương pháp CV và loại bỏ BPA ra khỏi màng bằng dung môi ethanol tạo thành điện cực MIP thành công. Bước đầu đã đánh giá tính nhạy điện hóa với BPA của điện cực MIP thông qua nghiên cứu phổ von-ampe vòng tại các nồng độ BPA $10\mu\text{M}$ và $20\mu\text{M}$. Trên đây là các khảo sát bước đầu, có tính thăm dò cho thấy tiềm năng chế tạo vật liệu MIP trên cơ sở Gr/P(1,5DAN) dẫn điện. Các nghiên cứu tiếp theo sẽ hướng tới tối ưu điều kiện chế tạo và ứng dụng các kỹ thuật phân tích có độ nhạy cao như Von-Ampe xung vi phân, Von-Ampe sóng vuông... cho cảm biến điện hóa xác định BPA trong dung dịch.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Vasapollo G., Sole R.D., Mergola L., Lazzoi M.R., Scardino A., Scorrano S., Mele G., (2011) Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective, *International Journal of Molecular Sciences*, 12(9), 5908-5945.
2. Bui T.S., Haupt K., (2011) Preparation and evaluation of a molecularly imprinted polymer for the selective recognition of testosterone-application to molecularly imprinted sorbent assays, *Journal of Molecular Recognition*, 24(6), 1123-1129.
3. Zaidi S.A., Shin J.H., (2014) Molecularly Imprinted Polymer Electrochemical Sensors Based on Synergistic Effect of Composites Synthesized from Graphene and Other Nanosystems, *International Journal of Electrochemical Science*, 9(8), 4598-4616.
4. Rochester J.R., (2013) Bisphenol A and human health: A review of the literature, *Reproductive Toxicology*, 42, 132-155.
5. Xue J.Q., Li D.W., Qu L.L., Long Y.T., (2013) Surface-imprinted core-shell Au nanoparticles for selective detection of bisphenol A based on surface-enhanced Raman scattering, *Analytical Chimica Acta*, 777, 57-62.
6. Wu X., Zhang Z., Li J., You H., Li Y., Chen L., (2015) Molecularly imprinted polymers-coated gold nanoclusters for fluorescent detection of bisphenol A, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 211, 507-514.
7. Lotya M., King P.J., Khan U., De S., Coleman J.N., (2010) High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions, *ACS Nano*, 4(6), 3155-3162 (2010).
8. Ndlovu T., Arotiba O.A., Sampath S., Krause R.W., Mamba B.B., (2012) An Exfoliated Graphite-Based Bisphenol A Electrochemical Sensor, *Sensors*, 12(9), 11601-11611.