



Tổng hợp vật liệu composit AgNPs/MnO₂/rGO có tính chất hấp phụ và ứng dụng trong phân tích các chất kháng viêm – kháng sinh

Synthesis of AgNPs/MnO₂/rGO composite materials with adsorption properties and their application in analysis of anti-inflammatory and antibiotic agents

Hồ Xuân Anh Vũ*, Lê Trung Hiếu, Nguyễn Hải Phong

Khoa Hóa học, Đại học Khoa Học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ - Phường Phú Nhuận – Thành phố Huế

*Email: hxanhvu@hueuni.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 25/02/2023

Accepted: 10/5/2023

Published: 30/12/2023

Keywords:

AgNPs, MnO₂, graphen oxit dạng khử, Piroxicam, Ofloxacin

ABSTRACT

In this article, AgNPs and MnO₂ were successively synthesized on the Graphene oxide (GO) substrate using an *in situ* method. The AgNPs/MnO₂/GO nanocomposite material was modified onto the surface of a glassy carbon electrode (GCE) and the material was electrochemically reduced on the electrode surface. The material obtained after reduction was called AgNPs/MnO₂/rGO, which was confirmed by X-Ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) to examine the chemical bonding and by scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive spectroscopy (EDS) to demonstrate the elemental characteristics of the material. In addition, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis was performed to determine the elemental composition, chemical state, and electronic state of the elements on the surface of the material. The application of the reduced material was for the analysis of Piroxicam and Ofloxacin using the differential pulse anodic stripping voltammetry (DP-ASV) method. The investigation of pH and scan rate (*v*) indicated that the synthesized material had adsorption properties and was applied for the analysis of the anti-inflammatory drug Piroxicam and the antibiotic Ofloxacin.

Giới thiệu chung

Thuốc kháng sinh và kháng viêm mặc dù có tác dụng điều trị cao nhưng lại rất nguy hiểm nếu không được sử dụng đúng chỉ định. Bên cạnh đó, kháng kháng sinh là mối đe dọa sức khỏe cộng đồng trên toàn thế giới, ảnh hưởng đến sức khỏe và cuộc sống của người dân và sự phát triển bền vững của cả một quốc gia. Piroxicam (PRX) 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 (OFX) là một chất kháng sinh thuộc nhóm 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 (3).

Graphen oxit (GO) và các vật liệu mới trên cơ sở graphen đã và đang được nghiên cứu và ứng dụng tiềm năng trong lĩnh vực điện tử, lưu trữ năng lượng, xúc tác và khả năng hấp phụ, lưu trữ, tách và cảm biến.... Đặc biệt, vật liệu trên nền graphen cho độ xốp có thể điều chỉnh, diện tích bề mặt lớn và chức năng của vật liệu ổn định mở ra phạm vi ứng dụng rộng lớn (4). Do vật liệu có diện tích bề mặt lớn nên vật liệu trên nền graphen được ứng dụng để hấp phụ các chất hữu cơ hoặc các ion kim loại nặng. Sự hấp phụ phụ thuộc nhiều vào thành phần của các nhóm chức chứa oxy của các tấm nano graphene với nhiều cơ chế tương tác chẳng hạn như: tương tác π - π , cation- π và n- π (cho nhận điện tử), liên kết hidro cũng liên quan đến quá trình hấp phụ và đồng hấp phụ (5). Tác giả Kim H. và cộng sự đã sử dụng vật liệu composit MnO_2/GO (6) và Pam A. (7) sử dụng vật liệu $AgNPs/GO$ để hấp phụ và loại bỏ phẩm màu xanh methylen (MB) và methyl da cam (MO). Tác giả Chen S. M. đã sử dụng MnO_2/GO và Ag/GO để xác định hydrazine và Asen (8).

Trong nghiên cứu này chúng tôi tổng hợp vật liệu composit $AgNPs/MnO_2/GO$ để xác định đồng thời PRX và OFX. Tuy nhiên để ứng dụng vật liệu composit này trong phân tích điện hóa, cần phải biến tính một số nhóm chức của GO để chuyển thành graphen oxit dạng khử (rGO).

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Thực nghiệm

Tổng hợp vật liệu $AgNPs/MnO_2/GO$

Vật liệu GO: graphit oxit được tổng hợp từ bột graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến (9), (10). Bóc tách graphit oxit bằng quá trình siêu âm trong dung môi nước khoảng 24 giờ thu được dung dịch huyền phù màu đen graphen oxit (GO). Vật liệu $AgNPs$: cân 0,1 g chitosan được hòa tan trong axit axetic 1 %, trộn đều hỗn hợp trong 30 phút bằng khuấy từ. Sau đó cho khoảng 5 mL $AgNO_3$ 0,1 M và 100 mL $NaOH$ 1 M vào dung dịch chitosan chứa axit axetic 1%. Dung dịch được khuấy trộn trong 10 giờ ở 90 °C. Màu của dung dịch chuyển từ không màu sang màu vàng nhạt và cuối cùng là màu vàng nâu ($AgNPs$). (11)

Vật liệu tổ hợp MnO_2/GO : lấy 250 mL dung dịch GO 1 mg/mL, sau đó cho vào 25 mL $MnSO_4$ 0,15 M, hỗn hợp được khuấy từ và đánh siêu âm nhẹ. Tiếp tục cho từ từ 25 mL $KMnO_4$ 0,1 M qua burret vào cốc với tốc độ 1 mL/phút. Quá trình được tiếp tục khuấy và đánh siêu

âm hỗn hợp trong 24 giờ. Sau đó hỗn hợp được rửa 3 lần bằng H_2O và cồn 96 °. Sấy phần chất rắn ở 60 °C qua đêm, sau đó được nghiền mịn bằng cối mã não và cho vào bình kín. Vật liệu thu được MnO_2/GO có tỉ lệ khối lượng (1:10 w/w).

Vật liệu tổ hợp $AgNPs/MnO_2/GO$: cân 100 mg MnO_2/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 burret vào cốc với tốc độ 1 mL/phút. Quá trình được tiếp tục khuấy và đánh siêu âm hỗn hợp trong 24 giờ. Sau đó hỗn hợp được đưa ly tâm 6000 vòng/phút trong 60 phút, phần chất rắn màu đen được rửa 3 lần bằng H_2O và cồn 96°. Sấy phần chất rắn ở 60 °C qua đêm, sau đó được nghiền mịn và bảo quản trong bình kín. Vật liệu thu được $AgNPs/MnO_2/GO$ có tỉ lệ khối lượng (1:10 w/w/w)

Tổng hợp vật liệu $AgNPs/MnO_2/rGO$

Phân tán 10 mg $AgNPs/MnO_2/GO$ trong 10 mL nước cất hai lần và nhờ trợ giúp bằng siêu âm khoảng 24 giờ. Sau đó thêm 50 μ L Nafion 1 % vào 1,0 mL $AgNPs/MnO_2/GO$ 1 mg/mL. Nafion được dùng như chất kết dính vật liệu lên điện cực GCE (12). Phủ 5 μ L $AgNPs/MnO_2/GO$ 1 mg/mL lên bề mặt GCE. Sau khi được sấy khô bằng đèn hồng ngoại, tiến hành khử GO bằng phương pháp von-ampe vòng từ 0 đến -2,0 V, lặp lại 10 lần trong đệm BR (pH = 7,0, C_{BR} = 0,05M). Vật liệu thu được sau quá trình khử là $AgNPs/MnO_2/rGO$.

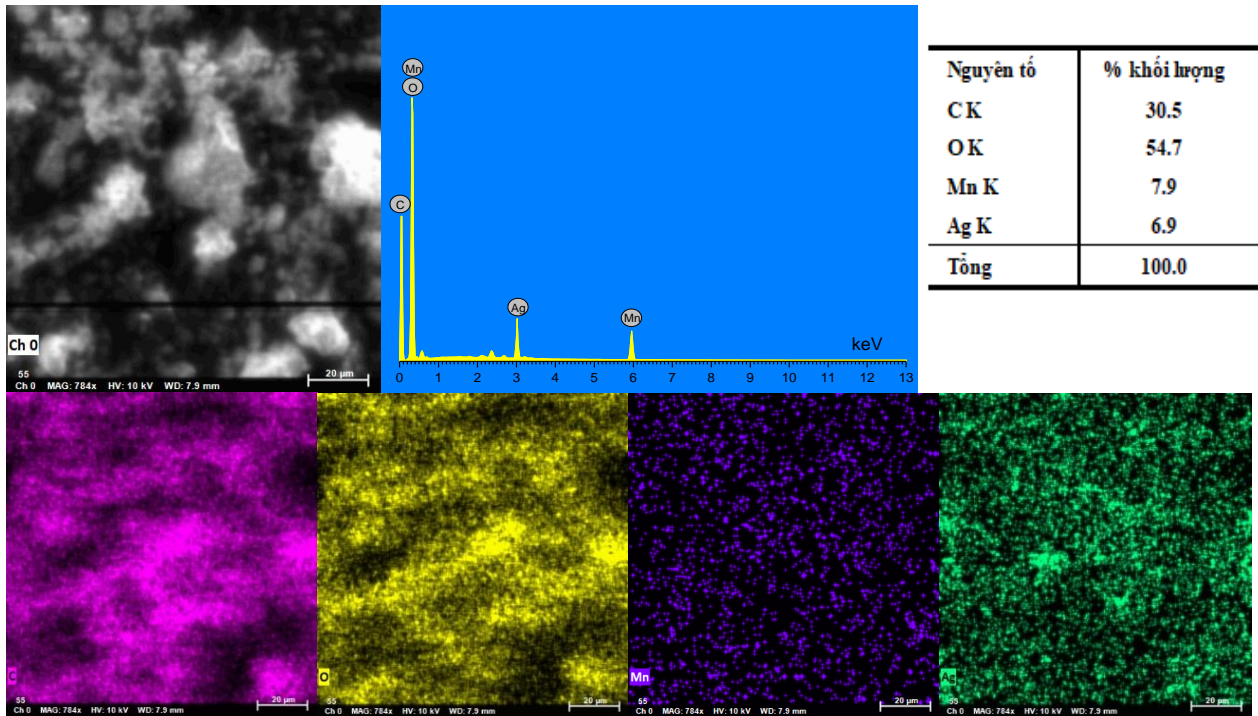
Phương pháp nghiên cứu

Hình thái, kích thước hạt và thành phần hóa học của vật liệu được xác định dựa trên các phương pháp: XRD của vật liệu được đo thông qua máy đo nhiễu xạ SmartLab (bức xạ Rigaku, $Cu K\alpha$, 40 kV và 40 mA) với phạm vi 2θ từ 5° đến 70°. Hình vi điện tử quét (SEM) kết hợp với quang phổ tán sắc năng lượng (EDS) dựa vào việc ghi lại phổ tia X được đo trên máy SEM JMS-5300LV. Phân tích quang phổ quang điện tử tia X (XPS) làm việc với bức xạ $Al K\alpha$ (1486,6 eV). Ngoài ra các liên kết hóa học và chứng minh vật liệu dạng khử được đo bằng phổ FT-IR thực hiện bởi kỹ thuật đo mẫu rắn bằng cách ép viên với KBr tỉ lệ 1 mg mẫu 1 mg KBr, các viên được tạo ra dưới lực ép khoảng 10.000 N/m² và được ghi trên máy IRAffinity-1S. Phương pháp von-ampe vòng (Cyclic Voltammetry, CV) phân tích định tính và von-ampe hòa tan anot xung vi phân (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, DP-ASV) được tiến hành nghiên cứu định lượng PRX và OFX. Hệ 3 điện cực: điện cực làm việc $AgNPs/MnO_2/rGO-GCE$, điện cực so sánh $Ag/AgCl/KCl$ 3 M và điện cực đối Pt.

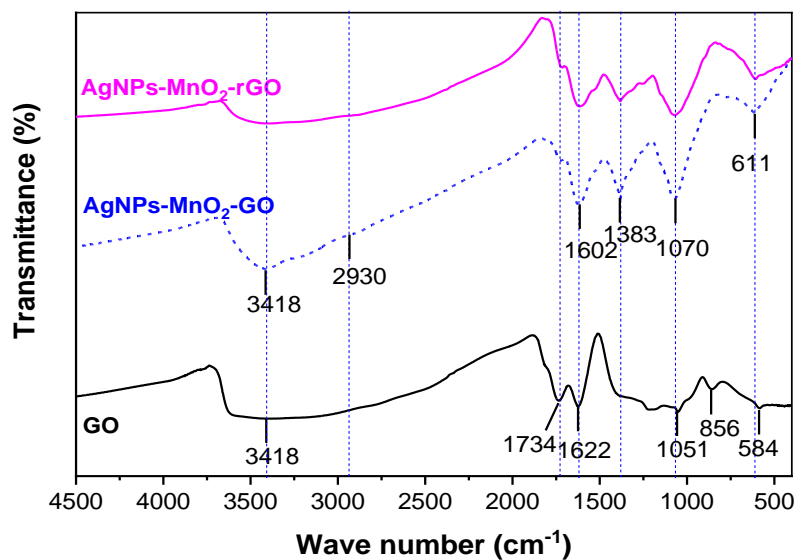
Các hóa chất được sử dụng là hóa chất tinh khiết phân tích của hãng Merck, gồm: bột graphite (< 20 μm), H₂SO₄ 98 %, H₃PO₄ 85 %, HNO₃ 65 %, HCl 37 %, H₂O₂ 30 %, MnSO₄·4H₂O 99 %, KMnO₄ 99,9 %, NaOH rắn, C₂H₆OS ≥ 99,9 %, chitosan, C₂H₅OH 96 °, đệm Briton – Robinson (BR). Chất chuẩn piroxicam (C₁₅H₁₃N₃O₄S, 99,71%) và ofloxacin (C₁₈H₂₀FN₃O₄, 99,2%) của Viện kiểm nghiệm thuốc Tp.HCM.

Đặc trưng của vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO

Hình thái của mẫu composit tổng hợp được quan sát bằng ảnh SEM- EDS. Hình 1 trình bày ảnh SEM của vật liệu tổng hợp AgNPs/MnO₂/rGO. Kết quả cho thấy, Ag và Mn được phân bố đều trên bề mặt GO. Các nguyên tố Ag và Mn lần lượt chiếm 7,9 và 6,9 % trọng lượng.



Hình 1: Ảnh SEM và phổ EDS của vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO

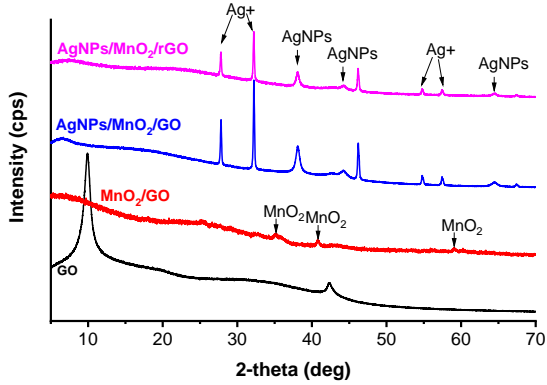


Hình 2: Phổ FT-IR của vật liệu GO, AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/rGO

Phổ FT-IR (hình 2) cho thấy các nhóm chức chứa oxy trên GO và AgNPs/MnO₂/GO, peak đặc trưng tại 3418 cm⁻¹ (nhóm -OH); nhóm C=O và C-O-C tại 1602 và 1070 cm⁻¹.

Sau quá trình khử, các peak đặc trưng tại 3418 cm⁻¹, 1602 cm⁻¹, 1382 cm⁻¹ và 1070 cm⁻¹ giảm xuống rõ rệt chứng tỏ các nhóm chức chứa oxy đã bị loại bỏ một phần. Các nhóm chức chứa oxy làm giảm độ dẫn điện

trên bề mặt điện cực. Vì vậy, trước mỗi lần phân tích phải tiến hành loại bỏ các nhóm chức chứa oxy, quá trình này được gọi là quá trình khử Graphen oxit (GO) thành reduced Graphen Oxide (rGO), dưới tác nhân điện hóa sản phẩm rGO cũng được gọi là Electro reduced Graphen Oxide (ErGO).

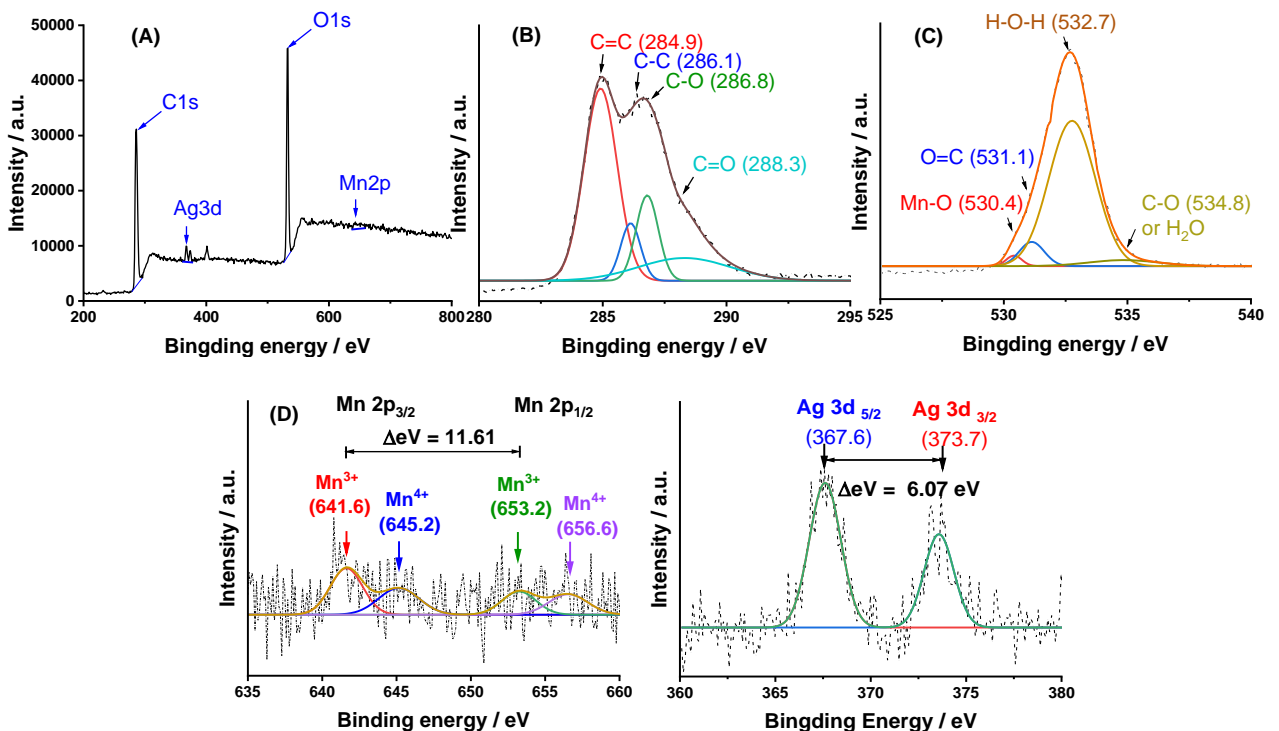


Hình 3: Phổ XRD của vật liệu GO, MnO₂/GO, AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/rGO

Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano composite AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/rGO đã được xác định bằng phương pháp XRD. Trên hình 3, mẫu GO cho thấy những đỉnh nổi bật nằm tại các giá trị 2θ của 10,01°

(001) và 42,23° (101). Sự giảm đáng kể của các đỉnh đặc trưng của GO được quan sát sau khi MnO₂ được phủ lên bề mặt. Ngoài ra, những đỉnh đặc trưng tiêu biểu tại các giá trị 2θ của 35,14°, 40,72° và 59,05° được gán cho các mặt tinh thể (211), (301) và (521) của MnO₂ (JCPDS No: 00-044-0141) (13). Mẫu AgNPs/MnO₂/GO xuất hiện đỉnh tại các giá trị 2θ là 27,81° (111), 32,14° (200), 46,16° (220), 54,83° (311) và 57,49° (222) có thể được gán cho pha AgCl (JCPDS No: 01-085-1355) (14). Những đỉnh tại các giá trị 2θ của 38,03° (111), 44,25° (200) và 64,55° (220) có thể được gán cho AgNPs (JCPDS No: 00-004-0783) (15).

Phổ XPS của vật liệu composite AgNPs/MnO₂/rGO (hình 4) cho thấy các đỉnh đặc trưng của Mn 2p, O 1s, Ag 3d, và C 1s tại 658,6 eV; 537,2 eV; 378,8 eV và 284,6 eV, tương ứng cho sự tồn tại của các nguyên tố C, O, Mn và Ag trong AgNPs/MnO₂/rGO. Phổ XPS của C 1s (hình 4. B) có thể được phân tích thành bốn đỉnh khác nhau ở các vị trí trung tâm 284,9 eV; 286,1 eV; 286,8 eV và 288,3 eV, được quy cho C=C, C-C, C-O và C=O, tương ứng (16).



Hình 4: (A) Phổ XPS của vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO; (B) C 1s; (C) O 1s; (D) Mn 2p và (E) Ag 3d

Phổ O 1s (hình 4.C) cũng cho thấy các đỉnh ở 530,4; 531,1; 532,7 và 534,8 eV tương ứng với các nguyên tố oxy trong Mn-O, C=O, H-O-H và C-O. Trong đó, các

liên kết H-O-H và C-O-H thuộc về các phân tử nước hấp thụ và các nhóm chức năng bề mặt của rGO trong AgNPs/MnO₂/rGO tương ứng, và liên kết Mn-O phù

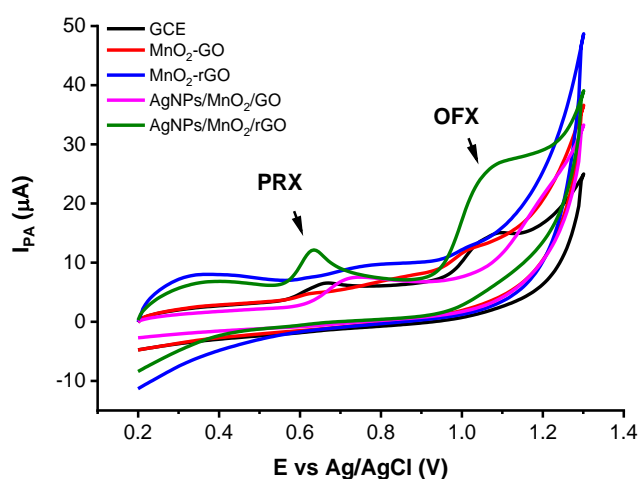
hợp với MnO₂. Phổ Mn 2p (hình 4.D) cho thấy sự tách năng lượng của Mn 2p_{3/2} (641,6 eV) và Mn 2p_{1/2} (653,2 eV) khoảng cách năng lượng xấp xỉ 11,61 eV tương ứng của Mn⁴⁺ và Mn³⁺ (17). Đối với Mn 2p, nó có thể được phân tích thành bốn đỉnh ở 641,6 eV; 645,2 eV; 653,2 eV và 656,6 eV được gán tương ứng cho Mn³⁺ (2p_{1/2}), Mn⁴⁺ (2p_{1/2}), Mn³⁺ (2p_{3/2}) và Mn⁴⁺ (2p_{3/2}) (18), (19). Phổ Ag 3d (hình 4.E) cho thấy sự tách năng lượng của Ag 3d_{5/2} (367,6 eV) và Ag 3d_{3/2} (373,7 eV) khoảng cách năng lượng xấp xỉ 6,07 eV.(20)

Kết quả phân tích phổ SEM-EDS, FT-IR, XRD và XPS xác nhận rằng vật liệu composite AgNPs/MnO₂/rGO đã được tổng hợp thành công.

Ứng dụng phân tích điện hóa

Lựa chọn vật liệu biến tính điện cực

Để khẳng định hoạt tính điện hóa của vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO trên điện cực GCE biến tính đối với các chất PRX và OFX. Các thí nghiệm trên các điện cực GCE, MnO₂/GO, MnO₂/rGO, AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/rGO được khảo sát theo phương pháp CV.



Hình 5: Các đường CV của PRX và OFX trên các loại vật liệu khác nhau

ĐKTN: Khoảng quét thế 0,2 đến 1,3 V, E_{acc} = -0,1 V, t_{acc} = 30 s, v = 100 mV/s, tốc độ quay của điện cực ω = 1000 rpm trong đệm BR (C_{BR}=0,05M, pH = 4), với điện cực so sánh Ag.AgCl.KCl 3 M

Kết quả thể hiện trên hình 5 cho thấy vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO nhạy với PRX và OFX, thế đỉnh hòa tan của PRX (E_p = 0,63 V) và OFX (E_p = 1,06 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. Vật liệu MnO₂/GO và 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.

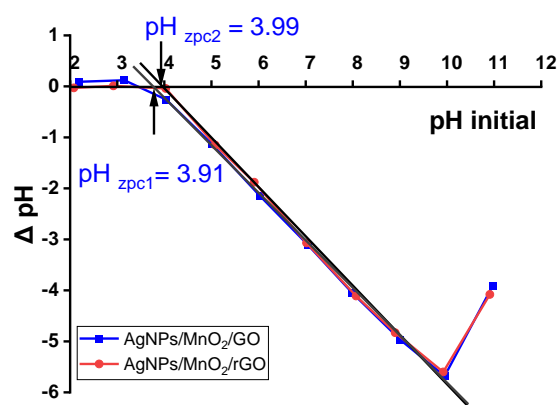
Ảnh hưởng của pH

Xác định điểm đẳng điện của vật liệu

Chuẩn bị một dãy dung dịch đệm pH (HCl – NaOH, C_{NaCl} = 0,05M, V = 20 mL) từ pH 2 đến pH 11. Sau đó cho vào mỗi bình tam giác có nắp đậy chính xác 20 mg vật liệu.

Tiến hành đo pH ban đầu, các bình tam giác được lắc trên máy lắc IKA- KS 260 (320 rpm trong 24 giờ). Sau đó tiến hành đo pH cuối.

Dựa vào giá trị ΔpH và pH_{initial} ta có thể xác định được điểm đẳng điện của AgNPs/MnO₂/GO và AgNPs/MnO₂/rGO lần lượt là pH_{zpc1} = 3,91 và pH_{zpc2} = 3,99.



Hình 6: Xác định điểm đẳng điện của vật liệu trước và sau xử lý

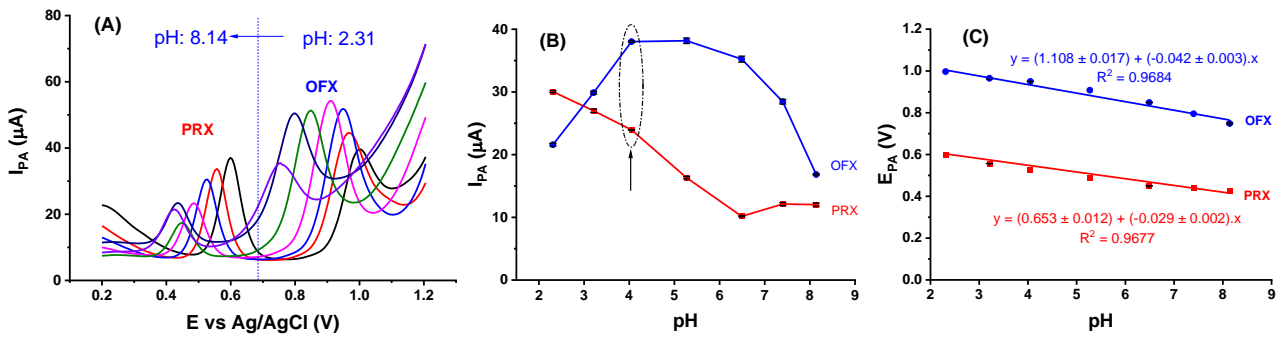
Ảnh hưởng của pH đến việc xác định PRX và OFX

Qua một số thí nghiệm khảo sát đồng thời PRX và OFX bằng phương pháp DP-ASV trong dung dịch đệm Britton Robinson (BR) nồng độ 0,05 M có giá trị pH từ 2 đến 8 (hình 7).

Hình 7.B chỉ ra rằng tại pH = 4 cho tín hiệu I_{PA} khi xác định đồng thời PRX và OFX tối ưu nhất. Hình 7.C biểu diễn mối tương quan giữa E_{PA}(V) và pH của dung dịch theo phương trình Nernst:

$$E = E^{0'}_{Ox/Kh} - (0,059 \cdot p/n) \text{pH}$$

Đối với PRX là p/n = 1/2 hay số điện tử trao đổi của PRX gần gấp đôi số proton H⁺ (n = 2p). Đối với OFX là p/n ~ 1 hay số e trao đổi gần bằng số proton H⁺, và E⁰_{PRX} = 0,653 (V); E⁰_{OFX} = 1,108 (V).

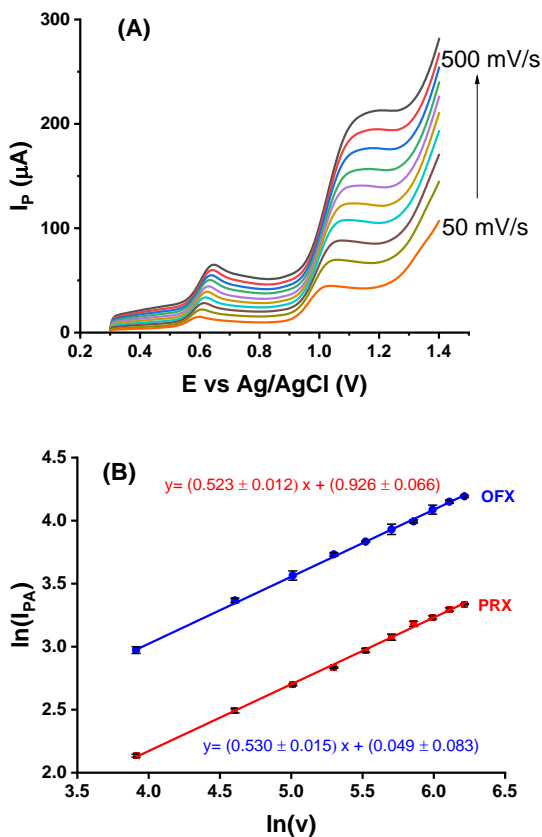


Hình 7: (A) Các đường DP; (B) I_{PA} và pH; (C) E_{PA} và pH của PRX và OFX tại các pH khác nhau

ĐKTN: Khoảng quét thế 0,2 đến 1,2 V, E_{acc} = -0,1 V, t_{acc} = 30 s, v = 100 mV/s, tốc độ quay của điện cực ω = 1000 rpm trong đệm BR (C_{BR}=0,05M), với điện cực so sánh Ag.AgCl.KCl 3 M

Ảnh hưởng của tốc độ quét

Để hiểu rõ về động học của phản ứng điện hóa trên bề mặt của điện cực làm việc thì việc nghiên cứu sự ảnh hưởng của tốc độ quét thế (v, mV/s) đến tín hiệu hòa tan (I_{PA} và E_{PA}) của PRX và OFX bằng phương pháp von-ampe vòng (CV) là cần thiết. J. Wang (21), A. J. Bard p.236 (22), (23). Trong nghiên cứu này, sử dụng vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO với khoảng quét thế từ 50 mV/s đến 500 mV/s (Hình 8).



Hình 8: (A) Đường CV phần anode tại các tốc độ quét khác nhau; (B) Mối liên quan tuyến tính giữa ln(I_{PA}) và ln(v)

Hình 8.B cho thấy hệ số góc (slope) trong hai phương trình biểu diễn giữa ln(I_{PA}) và ln(v) có giá trị là 0,530 (PRX) và 0,523 (OFX) đều nằm trong khoảng giá trị "0,5 đến 1". Như vậy, quá trình làm giàu PRX và OFX xảy ra trên bề mặt điện cực được quyết định bởi quá trình hấp phụ, tức là PRX và OFX bị hấp phụ trên bề mặt điện cực biến tính trong giai đoạn làm giàu.

So sánh độ nhạy của phương pháp với các nghiên cứu trên thế giới

Phương trình hồi quy tuyến tính, giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của Piroxicam và Ofloxacin:

$$I_{PA}(\mu A) = (-0,450 \pm 0,152) + (0,783 \pm 0,018)C_{PRX}(\mu M),$$

$$R^2 = 0,9992; \text{LOD}(3\sigma) = 0,36 (\mu M); \text{LOQ} = 1,21 (\mu M)$$

$$I_{PA}(\mu A) = (-0,760 \pm 0,035) + (0,935 \pm 0,009)C_{OFX}(\mu M),$$

$$R^2 = 0,9997; \text{LOD}(3\sigma) = 0,19 (\mu M); \text{LOQ} = 0,65 (\mu M)$$

Kết luận

Vật liệu AgNPs/MnO₂/GO tổng hợp được có tiềm năng trong quá trình hấp phụ làm giàu các chất hữu cơ. Như vậy, vật liệu AgNPs/MnO₂/rGO được dùng để biến tính điện cực làm việc cho cảm biến điện hóa. AgNPs/MnO₂/rGO cho độ ổn định và có độ nhạy cao và LOD thấp, ở các điều kiện thí nghiệm thích hợp cho phương pháp DP-ASV để áp dụng phân tích đồng thời lượng PRX và OFX trong các mẫu thực tế.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.04-2020.54.

Bảng 1. Một số công trình nghiên cứu về piroxicam và ofloxacin trên thế giới hiện nay

Kiểu sensor	Khoảng tuyến tính (μM)	LOD (μM)	Chất xác định	TLTK
AgNPs/SWCNTs/rGO-GCE	1,5 – 400	0,5	PRX	(24)
CCZME	0,2 – 25	0,65	PRX	(25)
CuNPs-GCE	3 – 135	0,22	PRX	(26)
PGA/TOHS/ MWCNTs-CPE	0,4 – 80	0,3	PRX	(27)
Cu ₂ O/NG/Nafion-GCE	0,5 – 280	0,34	OFX	(28)
Au	20 – 230	5,2	OFX	(29)
AuPt/rGO-GCE	0,08 – 100	0,05	OFX	(30)
NGr-GC	1 – 50	0,303	PRX	(31)
AgNPs/MnO₂/rGO-GCE	0,5 – 90 0,5 - 150	0,36 0,19	PRX OFX	Nghiên cứu này

Tài liệu tham khảo

- Dhanalakshmi N., Priya T., Thennarasu S., Sivanesan S., Thinakaran N., *Journal of Pharmaceutical Analysis* 11(1) (2021) 48–56.
<https://doi.org/10.1016/j.jpha.2020.02.001>
- Pham T.D.M., Ziora Z.M., Blaskovich M.A.T., *Medicinal Chemistry Communications* 10(10) (2019) 1719–1739.
<https://doi.org/10.1039/C9MD00120D>
- Hurtado-Sánchez M.D.C., Lozano V.A., Rodríguez-Cáceres M.I., Durán-Merás I., Escandar G.M., *Talanta* 134 (2015) 215–223.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.11.022>
- Gadipelli S., Guo Z.X., *Progress in Materials Science* 69 (2015) 1–60.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>
- Wang J., Chen B., *Chemical Engineering Journal* 281 (2015) 379–388.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.102>
- Verma M., Tyagi I., Kumar V., Goel S., Vaya D., Kim H., *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(5) (2021) 106045.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106045>
- Rohaizad A., Mohd Hir Z.A., Kamal U.A.A.M., Aspanut Z., Pam A.A., *Results in Chemistry* 5(January 2023) (2023) 100731.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100731>
- Sakthinathan S., Chen S.M., *International Journal of Electrochemical Science* 10(8) (2015) 6527–6536.
[https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)06739-1](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)06739-1)
- Hummers W.S., Offeman R.E., *Journal of the American Chemical Society* 80(6) (1958) 1339.
<https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitiskii A., Sun Z., Slesarev A., et al., *American Chemical Society Nano* 4(8) (2010) 4806–4814.
<https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- Hemmati S., Zamenian T., Delsooz N., Zangeneh A., Mahdi Zangeneh M., *Applied Organometallic Chemistry* 34(2) (2020) 1–12.
<https://doi.org/10.1002/aoc.5274>
- Li J., Shen H., Yu S., Zhang G., Ren C., Hu X., et al., *Analyst* 145(9) (2020) 3283–3288.
<https://doi.org/10.1039/D0AN00348D>
- Shi X., Zheng H., Kannan A.M., Pérez-Salcedo K., Escobar B., *Inorganic Chemistry* 58(8) (2019) 5335–5344.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00492>
- Chen F., Huang Y., Guo L., Ding M., Yang H.Y., *Nanoscale* 9(28) (2017) 10101–10108.
<https://doi.org/10.1039/C7NR01861D>
- Balaraman P., Balasubramanian B., Kaliannan D., Durai M., Kamyab H., Park S., et al., *Waste and Biomass Valorization*. 11(10) (2020) 5255–5271.
<https://doi.org/10.1007/s12649-020-01083-5>
- Zhang J., Xu Y., Liu Z., Yang W., Liu J., *RSC Advances* 5(67) (2015) 54275–54282.
<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA07857A>
- Hu J., Shen Y., Xu L., Liu Y., *Chemical Physics Letters* 739 (2020) 136953.
<https://doi.org/10.62239/jca.2023.065>

- <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136953>
18. Wang M., Chen K., Liu J., He Q., Li G., Li F., *Catalysts* 8(4) (2018) 138.
<https://doi.org/10.3390/catal8040138>
 19. Hastuti E., Subhan A., Amonpattaratkit P., Zainuri M., Suasmoro S., *RSC Advances* 11(14) (2021) 7808–78023.
<https://doi.org/10.1039/D0RA10376D>
 20. Aldosari M.A., Alsaud K.B.B., Othman A., Al-Hindawi M., Faisal N.H., Ahmed R., et al., *Polymers* 12(5) (2020) 1155.
<https://doi.org/10.3390/polym12051155>
 21. Joseph Wang, *Study of electrode reactions and interfacial properties* In: *Analytical electrochemistry, Third Edition*, John Wiley & Sons Inc. (2006).
 22. Allen J. Bard , *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition Annual Review of Materials Science, John Wiley & Sons Inc. 2 (2000).
 23. Soleymani J., Hasanzadeh M., Shadjou N., Khoubnasab Jafari M., Gharamaleki J.V., Yadollahi M., et al., *Materials Science and Engineering:C* 61 (2016) 638–650.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.003>
 24. Zhang J.W., Li R.F., Yao L., Wang Z.X., Weng X. Lv., Kong F.Y., et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 823 (2018) 1–8.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.061>
 25. Asadpour-Zeynali K., Majidi M.R., Zarifi M., *Central European Journal of Chemistry* 8(1) (2010) 155–162.
<https://doi.org/10.2478/s11532-009-0122-z>
 26. Feizollahi A., Rafati A.A., Assari P., Asadpour Joghani R., *Journal of The Electrochemical Society* 167(6) (2020) 067521.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab82f9>
 27. Babaei A., Moradi M., Sohrabi M., Feshki S., Marandi M., *Journal of Nanostructures* 8(2) (2018) 119–130.
<https://doi.org/10.22052/JNS.2018.02.002>
 28. Wu F., Xu F., Chen L., Jiang B., Sun W., Wei X., *Chemical Research in Chinese Universities* 32(3) (2016) 468–473.
<https://doi.org/10.1007/s40242-016-5367-4>
 29. Ambrosi A., Antiochia R., Campanella L., Dragone R., Lavagnini I., *Journal of Hazardous Materials* 122(3) (2005) 219–225.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.03.011>
 30. Jiang Z., Liu Q., Tang Y., Zhang M., *Electroanalysis* 29(2) (2017) 602–608.
<https://doi.org/10.1002/elan.201600408>
 31. Varodi C., Coros M., Pogăcean F., Ciorîță A., Turza A., Pruneanu S., *Chemosensors* 10(2) (2022) 47.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors10020047>