

## PHÂN TÍCH CARBOXY - DELTA 9 - THC TRONG MẪU NƯỚC TIỂU BẰNG SẮC KÝ LỒNG KHỐI PHỔ (UPLC-MS/MS)

Đến tòa soạn 25-11-2019

**Đặng Đức Khanh, Nguyễn Thị Ngọc Minh**

*Viện Pháp y Quân đội*

**Phạm Đức Trọng, Nguyễn Xuân Trường**

*Viện Khoa học hình sự*

### SUMMARY

#### ANALYSIS OF CARBOXY - DELTA 9 – THC IN URINE SAMPLES USING ULTRAPERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY TANDEM MASS SPECTROMETRY (UPLC-MS/MS)

*The research reported the results of analysing Carboxy-delta 9-THC in urine samples of drivers using ultraperformance liquid chromatography coupled to a triple quadrupole mass spectrometer (UPLC-MS/MS). Concentrations of Carboxy-delta 9-THC in urine samples were varied from 16ng/ml to 185ng/ml. The UPLC-MS/MS operated in multiple reaction monitoring (MRM) mode with positive ionization, analysis resulted in 10 minutes. Sample treatment using solid phase extraction with C18 gave recovery values more than 85%, the relative repeatability standard deviation value was lower than 10%. The linear of Carboxy-delta 9-THC was tested in range from 10 to 500ng/ml in urine. The limit of detection and limit of quantification of the procedure were 2,7 and 8,9ng/ml, respectively.*

**Keywords:** Carboxy-delta 9-THC, THC, LC-MS/MS, urine samples.

### 1. MỞ ĐẦU

Cần sa tự nhiên là ma túy được sử dụng phổ biến ở Việt Nam. Trong cây cần sa tự nhiên có Tetrahydrocannabinol (THC) là chất có hoạt tính chính. Cần sa tự nhiên thường được các đối tượng sử dụng theo đường hít. Sau khi được hít vào cơ thể thì THC được chuyển hóa nhanh thành Carboxy - delta 9 - THC ở dạng liên kết với axit glucuronic và đào thải chủ yếu qua nước tiểu.

Sắc ký lỏng siêu hiệu năng kết nối với detector khối phổ nối tiếp 2 lần (UPLC-MS/MS) hiện nay được xem là thiết bị hiện đại, có độ ổn định, chính xác và độ nhạy cao. Do đó, lượng mẫu dùng trong phân tích là rất ít.

Như vậy, UPLC-MS/MS là thiết bị rất hiệu quả để xác định được đối tượng có sử dụng cần sa hay không thông qua việc phân tích chất

chuyển hóa là Carboxy - delta 9 - THC trong mẫu nước tiểu. Trong nghiên cứu có đưa ra kết quả phân tích Carboxy - delta 9 - THC trong một số mẫu nước tiểu của lái xe đã sử dụng cần sa. Mẫu được lấy trong các đợt khám sức khỏe và kiểm tra ma túy cho lái xe.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất, thiết bị nghiên cứu

Hóa chất chuẩn: Carboxy - delta 9 – THC (THC-COOH) nồng độ 100µg/ml methanol và chất nội chuẩn là Carboxy - delta 9 - THC - d9 (THC-COOH-d9) nồng độ 100µg/ml methanol của hãng Cayman, lần lượt có CAS Number là 104874-50-2 và 136765-52-1.

Hóa chất phân tích gồm có: methanol, acetonitrile, ethylacetat, n-hexan, diclometan, axit clohydric, natri acetat, axit formic, axit acetic, natri hydroxit,

nước loại ion, cột SPE C18 500mg, 3ml của hãng supelco, Nitơ 99,999...

Thiết bị sắc ký lỏng siêu hiệu năng kết nối detector 2 lần khối phổ của hãng Bruker.

Cột phân tích Ultra II C18 kích thước 100 x 21mm, kích thước hạt 1,9 $\mu$ m của hãng RESTEK.

## 2.2. Quy trình xử lý mẫu

Mẫu nước tiêu trước khi phân tích LC-MS/MS được xử lý theo các bước sau:

Bước 1: Chuẩn bị mẫu trước khi chạy cột chiết pha rắn: Lấy 1ml nước tiêu đã ly tâm loại cặn vào ống vial 2ml có sẵn 50ng chất nội chuẩn. Thêm 50 $\mu$ l dung dịch 40% NaOH. Lắc vortex 5 phút, ủ trong tủ ấm ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 30 phút. Sau khi làm lạnh mẫu, thêm khoảng 100 $\mu$ l dung dịch axit acetic đặc để đưa mẫu về môi trường pH = 3-4.

Bước 2: Chạy cột chiết pha rắn: Hoạt hóa cột bằng 3ml methanol, 3ml nước và 1ml dung dịch đệm acetat pH=3. Rửa tạp chất bằng 2ml nước loại ion, 2ml hỗn hợp dung dịch 0,1M axit HCl : ACN tỷ lệ 95:5, sau đó làm khô cột trong thời gian 5 phút. Rửa giải chất phân tích bằng 6ml hỗn hợp dung dịch n-hexan : ethylacetat tỷ lệ 50:50. Dịch chiết được làm bay hơi dung môi đến còn khoảng 100 $\mu$ l trước khi phân tích trên LC-MS/MS.

## 2.3. Khảo sát độ chọn lọc của thiết bị

Độ chọn lọc của thiết bị LC-MS/MS được phân tích trên mẫu nước tiêu blank của 10 người khác nhau được chuẩn bị theo đúng quy trình xử lý mẫu ở mục 2.2 không có chất nội chuẩn.

## 2.4. Khảo sát khoảng tuyến tính, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của quy trình

Giá trị LOD và LOQ của quy trình được thực hiện trên mẫu nước tiêu blank thêm chuẩn có nồng độ giảm dần. Giá trị LOD được tính khi S/N = 3 và LOQ = 3,3 LOD.

Khoảng tuyến tính được khảo sát dựa vào 6 điểm chuẩn trong khoảng nồng độ THC-COOH từ 10 đến 500ng/ml nước tiêu. Đường chuẩn được xây dựng dựa trên 6 điểm có hàm lượng (10; 25; 50; 150; 300; 500ng; THC-COOH-d9 trong mỗi điểm là 50ng) được pha trong 1ml dung dịch mẫu nước tiêu blank, tiến hành xử lý mẫu và phân tích theo đúng quy

trình, mỗi điểm lặp lại thí nghiệm 6 lần lấy giá trị trung bình.

## 2.5. Đánh giá độ thu hồi và độ lặp lại của quy trình phân tích mẫu

Độ thu hồi của quy trình chiết pha rắn được khảo sát trực tiếp trên mẫu nước tiêu blank thêm THC-COOH ở 3 nồng độ là 15, 250, 450ng/ml, mỗi mẫu thực hiện lặp lại 6 lần. Dịch rửa giải chiết pha rắn được thêm 50ng IS bằng với lượng IS có trong mẫu chuẩn so sánh. Kết quả độ thu hồi so sánh trực tiếp với mẫu chuẩn có cùng hàm lượng. Độ lặp lại của quy trình phân tích mẫu được đánh giá dựa trên giá trị RSD của 6 lần phân tích lặp ở mỗi nồng độ.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả khảo sát điều kiện phân tích UPLC-MS/MS

Kết quả phân tích được thực hiện trên hệ thống sắc ký lỏng siêu hiệu năng với detector khối phổ triple quadrupole của hãng Bruker. Kiểu phân tích thực hiện theo chế độ ion hóa phun điện tử (ESI) bắn phá ion dương.

Thực hiện phân tích mẫu chuẩn THC-COOH và chất nội chuẩn THC-COOH-d9 có nồng độ 1000ng/ml methanol theo chế độ full scan đã xác định lựa chọn precursor ion cho THC-COOH là 345 m/z và THC-COOH-d9 là 354 m/z. Tiếp theo sẽ tiến hành phân tích theo chế độ production để xác định mảnh phổ, từ đó lựa chọn mảnh ion để phân tích theo chế độ MRM (Multiple Reaction Monitoring). Chế độ MRM được áp dụng để phân tích đánh giá độ ổn định của thiết bị, khảo sát khoảng tuyến tính và quy trình xử lý mẫu. Kết quả khảo sát đã đưa ra được điều kiện phân tích UPLC-MS/MS chế độ MRM như sau:

Pha động: A: axit acetic 0,1% trong nước loại ion, B: Acetonitrile.

Chương trình pha động gradient: B tăng từ 30% đến 80% trong thời gian từ 0 đến 5 phút, giữ 80% trong thời gian 1 phút, B giảm từ 80% xuống 30% trong thời gian 0,5 phút, giữ 30% trong thời gian 3,5 phút. Tổng thời gian phân tích là 10 phút. Nhiệt độ duy trì cột phân tích là 40°C.

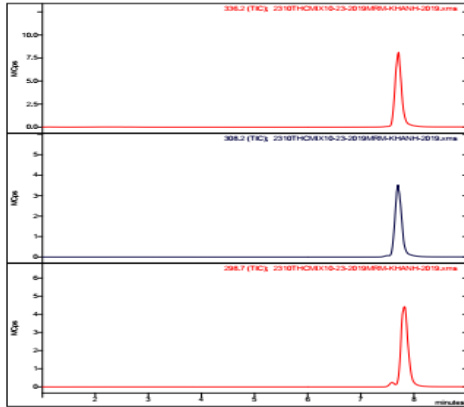
Tốc độ dòng: 0,4ml/phút

Vòng bơm mẫu: 2 $\mu$ l.

Điều kiện khối phổ như sau:

Bảng 1. Điều kiện khối phổ

| TT | Chất        | tR   | Kiểu phân tích | Precursor ion m/z | Product ion (m/z)                        | Năng lượng (eV) |
|----|-------------|------|----------------|-------------------|--|-----------------|
| 1  | THC-COOH    | 7,82 | MRM            | 345               | 327,0 <sub>100</sub> 298,7 <sub>56</sub> | 15              |
|    | THC-COOH-d9 | 7,76 | MRM            | 354               | 336,2 <sub>100</sub> 308,2 <sub>49</sub> | 15              |



Hình 1: Sắc ký đồ chuẩn THC-COOH (m/z 298,7) và IS (m/z 336,2; 308,2).

### 3.2. Kết quả khảo sát đánh giá độ ổn định của thiết bị

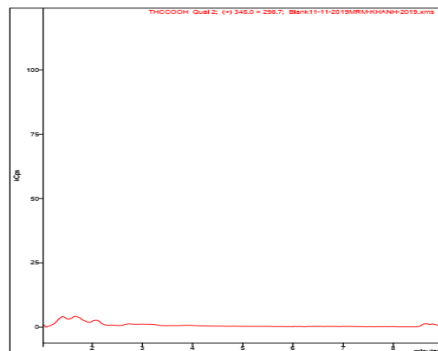
Độ ổn định của thiết bị được khảo sát đánh giá ở 3 điểm có hàm lượng của THC-COOH ở giá trị thấp, trung bình, cao trong khoảng tuyến tính khảo sát lần lượt 15; 250; 450ng, nồng độ chất nội chuẩn trong mỗi mẫu là 50ng/ml. Kết quả chỉ ra trong bảng 2 cho thấy giá trị độ lệch chuẩn RSD < 3% khi thống kê ở 2 yếu tố là thời gian lưu và tỷ lệ diện tích pic của THC-COOH chia cho nội chuẩn.

Bảng 2. Kết quả khảo sát độ ổn định của thiết bị UPLC-MS/MS phân tích ở chế độ MRM

| Tên chất | Tỷ lệ hàm lượng THC-COOH/IS (ng) | Số liệu thống kê thời gian lưu (tR)                           | Số liệu thống kê tỷ lệ diện tích pic của THC-COOH / IS               |
|----------|----------------------------------|---|--|
| THC-COOH | 0,3                              | tR <sub>trung bình</sub> = 8,341<br>SD = 0,1019<br>RSD = 1,23 | Tỷ lệ S <sub>trung bình</sub> = 0,3308<br>SD = 0,0078<br>RSD = 2,36  |
|          | 5,0                              | tR <sub>trung bình</sub> = 8,295<br>SD = 0,0762<br>RSD = 0,92 | Tỷ lệ S <sub>trung bình</sub> = 5,9436<br>SD = 0,1003<br>RSD = 1,68  |
|          | 9,0                              | tR <sub>trung bình</sub> = 8,318<br>SD = 0,0783<br>RSD = 0,94 | Tỷ lệ S <sub>trung bình</sub> = 10,8147<br>SD = 0,2739<br>RSD = 2,53 |

### 3.3. Kết quả khảo sát độ chọn lọc của phương pháp phân tích

Kết quả khảo sát trên 10 mẫu nước tiểu blank của 10 người không sử dụng ma túy cho thấy độ chọn lọc rất tốt, không có pic tạp xuất hiện trùng với pic của chất chuẩn và nội chuẩn. Kết quả đại diện chỉ ra trên hình 2.



Hình 2: Sắc ký đồ (m/z 298,7) mẫu blank

### 3.4. Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính, LOD, LOQ của thiết bị

Khoảng tuyến tính thể hiện mối tương quan tuyến tính giữa tỷ lệ lượng chất THC-COOH và THC-COOH-d9 với tỷ lệ diện tích pic tương ứng. Kết quả khảo sát được thể hiện trong bảng 3.

Phương trình hồi quy được xây dựng là  $Y = 1,1938 X - 0,0285$  với  $R^2 = 0,9996$ . Trong đó: Y là tỷ lệ diện tích pic. X là tỷ lệ lượng chất của THC-COOH/IS. Giới hạn phát hiện của quy trình là 2,7 và 8,9ng/ml nước tiểu.

Bảng 3. Số liệu khảo sát khoảng tuyến tính

| TT | Tỷ lệ lượng THC-COOH/IS | Tỷ lệ diện tích pic THC-COOH/IS |
|----|-------------------------|---------------------------------|
| 1  | 0,2                     | 0,1345                          |
| 2  | 0,5                     | 0,6903                          |
| 3  | 1,0                     | 1,1939                          |
| 4  | 3,0                     | 3,5217                          |
| 5  | 6,0                     | 7,0205                          |
| 6  | 10,0                    | 11,9792                         |

### 3.5. Đánh giá độ thu hồi và độ lặp lại của quy trình phân tích mẫu

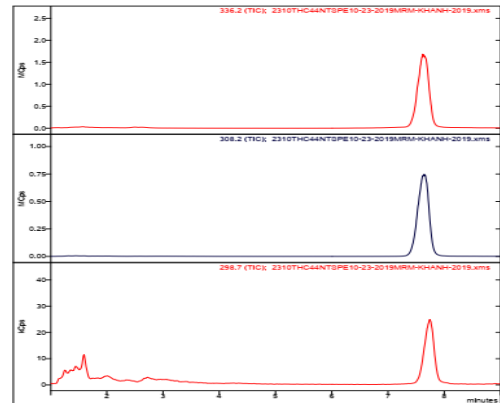
Kết quả đánh giá cho thấy quy trình chiết pha rắn có độ thu hồi mẫu cao ở cả 3 nồng độ nghiên cứu, độ thu hồi càng cao khi nồng độ THC-COOH trong mẫu nước tiểu cao. Kết quả khảo sát độ thu hồi và độ lặp lại chỉ ra trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát độ thu hồi và độ lặp lại

| TT | Lượng thêm vào (ng/ml) | Độ thu hồi (%) | Độ lệch chuẩn (RSD) |
|----|------------------------|----------------|---------------------|
| 1  | 15                     | 87,5           | 8,6                 |
| 2  | 250                    | 94,6           | 7,8                 |
| 3  | 450                    | 95,2           | 7,1                 |

### 3.6. Kết quả phân tích mẫu thực tế

Mẫu nước tiểu giám định của các lái xe được lấy trực tiếp vào ống nghiệm, bảo quản lạnh từ 0 đến 4°C và phân tích ngay trong ngày. Mẫu được phân tích theo đúng quy trình tại mục 2.2. Kết quả phân tích cho thấy 6 mẫu nước tiểu có THC-COOH nồng độ trong khoảng từ 16 đến 185ng/ml. Hình 3 là sắc ký đồ phân tích mẫu nước tiểu thực tế có THC-COOH.



Hình 3: Sắc ký đồ phân tích mẫu nước tiểu thực tế có THC-COOH.

## 4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã đưa ra quy trình phân tích định tính, định lượng Carboxy - delta 9 - THC trong mẫu nước tiểu bằng thiết bị UPLC-MS/MS có sử dụng chất nội chuẩn là Carboxy - delta 9 - THC - d9. Thiết bị phân tích có độ chính xác cao, thời gian phân tích nhanh 10 phút 1 mẫu. Quy trình xử lý mẫu sử dụng cột C18 có độ thu hồi cao trên 85%, dễ tự động hóa. Giới hạn định lượng tìm được là 8,9ng/ml nước tiểu.

Kết quả phân tích cho thấy 6 mẫu nước tiểu có Carboxy - delta 9 – THC có nồng độ trong khoảng từ 16 đến 185ng/ml.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Marc J Rumpler (2014), “Quantitative analysis of 11-nor-9-carboxy-tetrahydrocannabinol (THC-COOH) in urine by LC-MS/MS following a simple filtration”, *Journal of Chromatography B*; 957,77-83.
- Stephanson N, et al. (2008), “Accurate identification and quantification of 11-nor-delta(9)-tetrahydrocannabinol-9-carboxylic acid in urine drug testing: evaluation of a direct high efficiency liquid chromatographic-mass spectrometric method”, *Journal of Chromatography B analytical technology biomedical life science*, 2008 august 1. 871(1),101-108.
- UCT, Inc (2008), “Solid phase extraction application manual”, 27.
- Wolfgang Weinmann et al. (2000), “Simultaneous determination of THC-COOH and THC-COOH-glucuronide in urine samples by LC/MS/MS”, *Forensic science international*,113(1-3), 381-387

## TÍNH CHẤT SIÊU TỤ ĐIỆN HÓA CỦA VẬT LIỆU MANGAN ĐIOXIT PHA TẠP NIKEN OXIT TỔNG HỢP THEO PHƯƠNG PHÁP SOL-GEL

Đến tòa soạn 19-1-2020

Nguyễn Thị Lan Anh, Đặng Ngọc Định, Bùi Thị Thơi, Mạc Đình Thiét  
Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

### SUMMARY

#### ELCTROCHEMISTRY SUPERCAPACITOR PROPERTIES OF MANGANESE DIOXIDE DOPING NIKEL OXIDE ARE SNTHESIZED BY SOL-GEL METHOD

*In this study, manganese dioxide material doped with nickel oxide are synthesized by sol-gel method. Electrochemical properties of the synthesized material was studied using cyclic voltammetry (CV) in 0.5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous electrolyte. Results showed that manganese dioxide doped with nickel oxide exhibits a specific capacitance of 362 F/g. After 1000 cycle tests, material maintain 79.8% of its initial specific capacitance.*

**Keywords:** supercapacitor, manganese dioxide, doped nickel oxide, sol-gel method

### 1. MỞ ĐẦU

Gần đây, siêu tụ được xem là thiết bị tích trữ năng lượng hứa hẹn rất hiệu quả do khả năng phóng nạp nhanh, dòng phóng lớn, rất an toàn khi sử dụng và thân thiện với môi trường. Chúng có thể được sử dụng trong lưu trữ năng lượng tái tạo, thiết bị điện tử bỏ túi và các phương tiện di động sử dụng điện như xe đạp, xe hơi, xe bus, cần cầu,... [1,3-8].

Rutini oxit là vật liệu rất thích hợp cho việc chế tạo điện cực siêu tụ vì nó có dung lượng riêng lớn ( $C > 700$  F/g) và cửa sổ điện thế rộng (khoảng 1,4 V). Tuy nhiên, vật liệu này có nhược điểm là giá thành đắt, độc hại đối với môi trường và con người, mặt khác tụ điện làm từ rutini oxit yêu cầu làm việc trong môi trường điện ly axit mạnh nên khó có thể thương mại hoá được. Do đó, việc tìm vật liệu thay thế Rutini oxit là rất cần thiết.

Mangan đioxit là vật liệu hứa hẹn cho siêu tụ, nó đang được nhiều nhà khoa học quan tâm bởi có một số ưu điểm nổi bật đó là nguồn nguyên liệu phong phú trong tự nhiên, tương đối rẻ, cách chế tạo đơn giản và có thể theo nhiều

phương pháp khác nhau, tính dẫn điện và hoạt tính điện hóa tương đối tốt, làm việc được trong môi trường trung tính nên rất thân thiện với môi trường. Tuy nhiên, mangan đioxit chưa hoàn toàn đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của vật liệu siêu tụ do dung lượng riêng và tuổi thọ chưa cao. Để cải thiện nhược điểm này của vật liệu có nhiều hướng nghiên cứu khác nhau như thay đổi kỹ thuật chế tạo [4,7] hoặc pha tạp với kim loại chuyển tiếp [5,8]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu tính chất siêu tụ điện hóa của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit tổng hợp theo phương pháp sol-gel.

### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất được sử dụng nghiên cứu có độ sạch PA, do hãng Merck (Đức) sản xuất như: KCl, HCl, Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, axit citric (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O), poli etylen glycol (PEG) và điện cực niken.

#### 2.2. Thiết bị

Một số thiết bị được sử dụng nghiên cứu gồm: Máy khuấy từ, máy spin-coating, cân phân tích

có độ chính xác  $\pm 10^{-5}$ g (BP 211D, Đức), tủ sấy, lò nung (Memmert, Đức) và máy Potentiostat ImeX6.

### 2.3. Tổng hợp vật liệu và chế tạo điện cực

Vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit được tổng hợp theo phương pháp sol-gel từ dung dịch  $Mn(NO_3)_2$  0,5 M và  $Ni(CH_3COO)_2$  0,5 M. Các dung dịch được trộn theo tỉ lệ  $[Mn^{2+}]/[Ni^{2+}]$  là 4/1, tương ứng với pha tạp 20% Ni.

Quá trình tổng hợp vật liệu điện cực được thực hiện như sau: khuấy đều hỗn hợp gồm axit citric và poli etylen glycol trong bình nón khoảng 5 phút, sau đó cho dung dịch chứa hỗn hợp gồm  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  vào và đun hồi lưu gia nhiệt ở  $60 \div 70$  °C, khuấy liên tục trong 24 giờ, duy trì pH = 5 - 6 bằng dung dịch amoniac.

Sử dụng kỹ thuật phủ quay, phủ lần lượt ba lớp màng sol-gel lên điện cực nền niken, mỗi lần 30 giây ở các tốc độ quay lần lượt là 400 vòng/phút, 600 vòng/phút, 800 vòng/phút. Giữa mỗi lần phủ lấy mẫu ra sấy sơ bộ ở 80 °C trong 2 giờ. Sau đó các mẫu được nung ở 200 °C, 300 °C, 400 °C và 500 °C trong 2 giờ, tốc độ nâng nhiệt 2 °C/phút. Sản phẩm thu được là các vật liệu điện cực mangan đioxit pha tạp niken oxit có khối lượng 0,5 mg.

### 2.4. Nghiên cứu tính chất điện hóa

Tính chất điện hóa của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit được nghiên cứu bằng phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) thực hiện trên máy Potentiostat ImeX6, dung dịch điện ly  $Na_2SO_4$  0,5 M, hệ bình điện hóa gồm điện cực làm việc là các màng mangan đioxit pha tạp niken oxit, điện cực đối là lưới Platin (Pt), điện cực so sánh là calomel bão hòa (SCE). Dung lượng riêng của vật liệu được

tính theo công thức:  $C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta E}$  (1); Trong

đó: C- dung lượng riêng (F/g); I- cường độ dòng phóng, nạp trung bình (A);  $\Delta t$ - khoảng thời gian quét một chu kỳ (s);  $\Delta E$ - khoảng quét thế (V); m- khối lượng của vật liệu (g). Hiệu suất coulomb của vật liệu:  $\eta = \frac{Q_p}{Q_n} \times 100\%$  (2);

Trong đó:  $Q_n$ - điện lượng nạp,  $Q_p$ - điện lượng

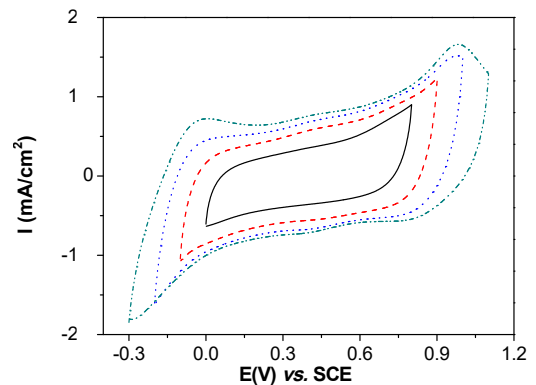
phóng.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng CV và dung lượng riêng của vật liệu

#### 3.1.1. Ảnh hưởng của khoảng điện thế quét tuần hoàn

Hình 1 biểu diễn đường cong quét thế tuần hoàn (CV) của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit trong dung dịch  $Na_2SO_4$  0,5 M tại tốc độ quét 25 mV/s ở các khoảng điện thế quét:  $0 \div 0,8$ ;  $-0,1 \div 0,9$ ;  $-0,2 \div 1,0$  và  $-0,3 \div 1,1$  V.



Hình 1. Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở khoảng điện thế quét khác nhau

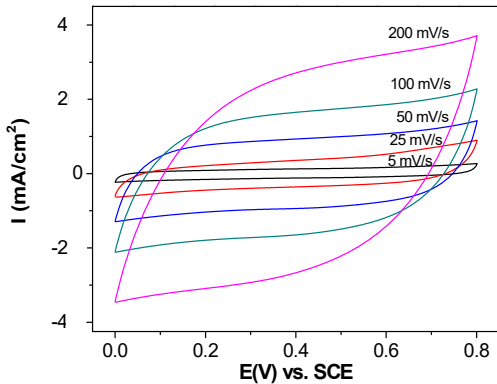
Tại khoảng điện thế  $0 \div 0,8$  V và  $-0,1 \div 0,9$  V đường CV có dạng chữ nhật đối xứng nhau, giống với đường phóng nạp đặc trưng của tụ điện lí tưởng, chứng tỏ vật liệu hoạt động có tính thuận nghịch điện hóa, có thể ứng dụng làm vật liệu cho siêu tụ. Với khoảng điện thế rộng hơn từ  $-0,2 \div 1$  V và  $-0,3 \div 1,1$  V trên đường CV xuất hiện các cặp pic bất đối xứng.

Ở đây phạm vi quét thế của vật liệu bị giới hạn trong một khoảng nhất định là do điện thế phân hủy và điện thế oxi hóa khử của quá trình chuyển  $Mn^{+4}$  thành  $Mn^{+2}$  và  $Mn^{+4}$  thành  $Mn^{+7}$ . Nếu điện thế lớn hơn hai giá trị này sẽ xảy ra hai phản ứng  $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+2}$  và  $Mn^{+4} \rightarrow Mn^{+7}$ . Nhưng do  $Mn^{+2}$  và  $Mn^{+7}$  tồn tại ở dạng hợp chất tan trong dung dịch nên khi có sự chuyển hóa thành hai dạng này thì phản ứng phóng nạp của vật liệu điện cực làm siêu tụ không còn tính thuận nghịch [6]. Ngoài ra, trong khoảng

điện thế  $0 \div 0,8$  V và  $-0,1 \div 0,9$  V chỉ xảy ra quá trình các cation  $\text{Na}^+$  di chuyển ra vào giữa các lớp hoặc trong cấu trúc đường hầm của vật liệu. Khi phân cực cho vật liệu vượt khỏi khoảng điện thế  $-0,1 \div 0,9$  V, điện trường đủ mạnh để các cation trong dung dịch sẽ khuếch tán sâu và cài vào bên trong các hốc bát diện hoặc hốc tứ diện trong mạng tinh thể của oxit. Khi đó xảy ra phản ứng Faraday, và các pic xuất hiện đó chính là pic của quá trình cài và khử cài cation  $\text{Na}^+$  từ mạng tinh thể của oxit. Như vậy, để đảm bảo đặc tính siêu tụ, vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit sẽ được nghiên cứu trong điều kiện không chế điện thế phân cực khoảng  $0 \div 0,8$  V.

### 3.1.2. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế

Hình 2 biểu diễn đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit tại các tốc độ quét thế khác nhau từ 5 đến 200 mV/s.



Hình 2. Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit tại các tốc độ quét thế khác nhau

Ở tốc độ quét thấp các đường CV đều có dạng hình chữ nhật. Sóng anot và sóng catot đối xứng nhau cho thấy vật liệu có tính thuận nghịch tốt. Vùng diện tích hình chữ nhật lớn thể hiện cho dung lượng của vật liệu lớn. Khi quét thế ở tốc độ cao các đường hình chữ nhật dần chuyển thành dạng hình oval, khoảng điện thế thể hiện đặc tính tụ lý tưởng bị thu hẹp dần có nghĩa là tuổi thọ của vật liệu giảm. Kết quả dung lượng riêng của vật liệu phụ thuộc vào tốc độ quét thế được trình bày ở Bảng 1.

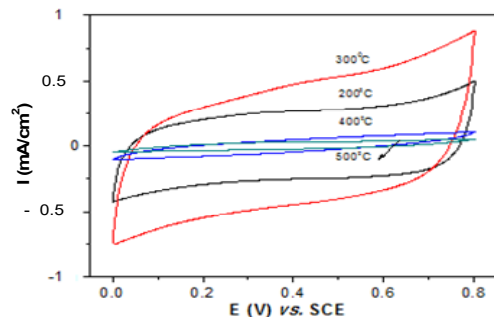
Bảng 1. Dung lượng riêng của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở các tốc độ quét thế khác nhau

| Tốc độ quét thế (mV/s) | Dung lượng riêng (F/g) |
|------------------------|------------------------|
| 5                      | 417                    |
| 25                     | 362                    |
| 50                     | 353                    |
| 100                    | 298                    |
| 200                    | 239                    |

Bảng 1 cho thấy khi tăng tốc độ quét thế từ 5 - 200 mV/s dung lượng riêng của vật liệu giảm từ 417 F/g xuống 239 F/g. Điều này có thể giải thích là do sự tích trữ năng lượng của vật liệu chủ yếu từ phản ứng Faraday nên nếu quét thế quá nhanh các ion chỉ khuếch tán được vào lớp bề mặt bên ngoài của điện cực, không đủ thời gian để khuếch tán vào sâu bên trong của toàn bộ khối vật liệu làm cho phản ứng Faraday sẽ bị kìm hãm dẫn đến dung lượng riêng của vật liệu bị giảm xuống. Bên cạnh đó tốc độ quét thế quá nhanh còn làm cho các ion không kịp khuếch tán ra khỏi vật liệu để đi vào dung dịch. Kết quả là gây ra sự tắc nghẽn bên trong cấu trúc đường hầm hoặc cấu trúc lớp của vật liệu. Tuy nhiên, trong khoảng tốc độ quét từ 5 mV/s ÷ 200 mV/s dung lượng riêng của vật liệu vẫn lớn, vật liệu vẫn cho khả năng phóng nạp khá tốt, đáp ứng được chế độ làm việc nhanh của siêu tụ [8].

### 3.1.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Hình 3 biểu diễn đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit nung ở nhiệt độ 200 °C, 300 °C, 400 °C và 500 °C. Kết quả dung lượng riêng của vật liệu được trình bày trên Bảng 2.



Hình 3. Đường cong CV của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở nhiệt độ nung khác nhau

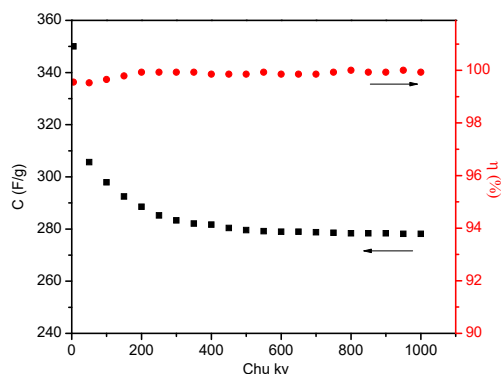
Bảng 2. Dung lượng riêng của vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit ở các nhiệt độ nung khác nhau.

| T nung (°C) | Dung lượng riêng (F/g) |
|-------------|------------------------|
| 200         | 207                    |
| 300         | 362                    |
| 400         | 44                     |
| 500         | 22                     |

Hình 3 và Bảng 2 cho thấy nhìn chung các đường CV đều có dạng hình chữ nhật và đối xứng nhau. Ở nhiệt độ nung 300 °C cường độ dòng anot và catot đạt giá trị cao nhất, cho kết quả dung lượng riêng của vật liệu là lớn nhất (362 F/g). Khi nhiệt độ nung tăng đến 400 °C và 500 °C, dung lượng riêng của vật liệu giảm. Tại 500 °C dung lượng của vật liệu giảm nhiều nhất (giảm 89%). Điều này phù hợp với kết quả thu được từ ảnh SEM, phổ XRD [2].

### 3.2. Độ bền phóng nạp

Tuổi thọ của siêu tụ có thể được xác định thông qua mức độ giảm dung lượng của tụ sau một thời gian làm việc. Nếu vật liệu có độ bền phóng nạp càng cao thì tuổi thọ của siêu tụ càng lớn. Do đó, để đánh giá độ bền phóng nạp của vật liệu chúng tôi tiến hành phóng nạp nhiều lần và định lượng sự giảm dung lượng của vật liệu theo chu kỳ phóng nạp. Kết quả khảo sát sự biến đổi dung lượng riêng và hiệu suất culong của vật liệu sau 1000 chu kỳ phóng nạp được thể hiện trên hình 4.



Hình 4. Sự biến đổi dung lượng riêng và hiệu suất culong của mangan đioxit pha tạp niken oxit theo số chu kỳ quét thế

Hình 4 cho thấy trong 200 chu kỳ đầu hiệu suất culong tăng và dung lượng riêng tụ giảm nhanh, có thể là do thời gian này vật liệu làm việc chưa ổn định. Từ chu kỳ thứ 400 trở đi lúc này vật liệu làm việc ổn định, hiệu suất culong ít biến đổi và dung lượng riêng có xu hướng giảm từ từ. Trong suốt quá trình phóng nạp hiệu suất culong đạt khoảng 99,5%, thể hiện vật liệu có tính thuận nghịch cao. Sau 1000 chu kỳ phóng nạp vật liệu còn duy trì 79,8% dung lượng riêng so với ban đầu.

Thật vậy, sự giảm dung lượng của vật liệu khi tăng số chu kỳ quét CV có thể là do hai nguyên nhân [4,8]: (i) - vật liệu bị mài mòn trong quá trình hoạt động; (ii) - sự suy giảm đặc tính cải và giải cải của vật liệu trong quá trình quét CV. Nếu quá trình cải và giải cải diễn ra thuận lợi, sự thay đổi thể tích của vật liệu khi cải và giải cải là nhỏ, không đáng kể, không làm tăng điện trở của vật liệu thì dung lượng riêng của vật liệu sẽ giảm xuống ít hơn.

### 4. KẾT LUẬN

Vật liệu mangan đioxit pha tạp niken oxit nung ở 300 °C được nghiên cứu đặc tính điện hóa trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M; khoảng quét thế 0 ÷ 0,8 V; tốc độ quét 25 mV/s. Kết quả cho thấy vật liệu hoạt động có tính thuận nghịch cao, dung lượng riêng đạt lớn nhất là 362 F/g. Sau 1000 chu kỳ phóng nạp, vật liệu còn duy trì 79,8% dung lượng riêng so với ban đầu và hiệu suất culong đạt 99,5%.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.R. Miller, P. Simson, “Electrochemical capacitors for energy management”, *Materials science*, 321, 651–652 (2008).
2. Nguyễn Thị Lan Anh, Mai Thanh Tùng, “Tổng hợp vật liệu oxit hỗn hợp mangan-kim loại chuyển tiếp (Fe, Co, Ni) bằng phương pháp sol-gel ứng dụng cho siêu tụ”, *Tạp chí Hóa học*, 53 (4e2), 166-169 (2015).
3. C.D. Lokhande, D.P. Dubal, Oh-Shim Joo, “Metal oxide thin film based supercapacitors”, *Current Applied Physics*, 11, 255-270 (2011).
4. C. Pang, M.A. Anderson, T.W. Chapman, “Novel electrode materials for thin-film ultracapacitors: comparison of electrochemical properties of sol-gel derived and



electrodeposited manganese dioxide”, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 444-449 (2000).

5. Jeng Kuei Chang, Ming Tsung Lee, Chiung Hui Huang, Wen Ta Tsai, "Physicochemical properties and electrochemical behavior of binary manganese- cobalt oxide electrodes for supercapacitor applications", *Materials Chemistry and Physics*, 108 (1), 124-131 (2008).

6. Ming Huang, Fei Li, Fan Dong, Yu Xin Zhang, Li Li Zhang, "MnO<sub>2</sub> -based nanostructures for high-performance supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry* 3A (43) , 21380-21423 (2015).

7. R. Aswathy, Y. Munaiah, P. Ragupathy, "Unveiling the charge storage mechanism of layered and tunnel structures of manganese oxides as electrodes for supercapacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 163 (7), 1460-1468 (2016).

8. Dao Lai Fang, Bing Cai Wu, Yong Yan, Ai Qin Mao, Cui Hong Zheng, "Synthesis and characterization of mesoporous Mn-Ni oxides for supercapacitors", *Solid State Electrochem*, 16, 135-142 (2012).

---

## NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH TÁCH CHIẾT TINH DẦU BƯỞI ..... *Tiếp theo Tr. 39*

So với tinh dầu lá bưởi Yên Thế theo (Tạp chí Khoa học và Công nghệ 52 (5A) (2014) 1- 6) hàm lượng limonene chỉ chiếm 22.84%, hàm lượng Myrcene chiếm 6.13%

### 4. KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu trên đây có thể rút ra các kết luận sau:

1/ Điều kiện tối ưu để tách chiết tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước như sau: Tỷ lệ nước/nguyên liệu là 2,5/1 (v/w), ngâm ở nồng độ NaCl là 10% (w/v), thời gian ngâm NaCl là 3 giờ và thời gian chưng cất là 180 phút. Hiệu suất tách chiết tương ứng là 0.0757% (v/w)

2/ Bằng phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước đã thu được tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng ở trạng thái trong suốt, không màu, có mùi thơm đặc trưng của tinh dầu bưởi. Các chỉ số vật lý và hóa học của tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng Tỷ trọng:  $d_{25} = 0,8416$ ; Chỉ số acid:  $A_x = 4.1278$ ; chỉ số xà phòng hóa:  $X_p = 15.596$ ; chỉ số este:  $E_s = 11,4682$

3/ Bằng phương pháp sắc ký khí ghép khối phổ (GC-MS) đã xác định được 26 cấu tử chính trong tinh dầu vỏ bưởi Đoan Hùng, trong đó limonen và myrcene là hai thành phần chiếm tỷ lệ cao nhất.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Vũ Công Hậu, "Trồng cây ăn quả ở Việt Nam", Nhà xuất bản Nông Nghiệp, (1996).

[2] Võ Văn Chi, "Từ điển cây thuốc Việt Nam", NXB Y Học, 141,171,221, (1997).

[3].Viện dược liệu, "Cây thuốc và động vật làm thuốc ở Việt Nam", tập I, tập 2 Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật, (2004).

[4]Mai LĐ, "Tài nguyên thực vật có tinh dầu ở Việt Nam". Nhà xuất bản Nông nghiệp, Hà Nội, (2002).

[5] Vũ Ngọc Lộ, Đỗ Trung Võ, Nguyễn Mạnh Pha, Lê Thúy Hạnh, "Những cây tinh dầu Việt Nam". NXB KHKT Hà Nội, 101-110 (1996).