

XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI CHLORAMPHENICOL VÀ TINIDAZOLE TRONG SỮA BỘT BẰNG PHƯƠNG PHÁP VON-AMPE HÒA TAN DÙNG ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH VỚI VẬT LIỆU COMPOSITE MnO_2/GO

Đến tòa soạn 07-09-2022

Hồ Xuân Anh Vũ¹, Nguyễn Văn Hợp¹, Nguyễn Đức Vũ Quyên¹, Hồ Văn Minh Hải¹,
Nguyễn Hải Phong^{*1}, Nguyễn Đình Luyện², Phạm Khắc Liệu³

1. Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

2. Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm, Đại học Huế

3. Ban Khoa học Công nghệ và Môi trường, Đại học Huế

Email: Nguyễn Hải Phong, nhphong@hueuni.edu.vn

SUMMARY

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF CLORAMPHENICOL AND TINIDAZOL IN MILK POWDER BY STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD USING MODIFIED ELECTRODE WITH MnO_2/GO COMPOSITE MATERIAL

Graphene oxide (GO) was first synthesized by the improved Hummers W.S. method. It was then modified with manganese dioxide (MnO_2) to obtain MnO_2/GO composite material by chemical method. The parameters in the linear scanning adsorptive cathodic stripping voltammetry method (LS-AdCSV) include the amount of material, the accumulation potential and time, the potential sweep rate, and the influence of some organics and inorganics on the peak current of chloramphenicol (CAP) and tinidazole (TNZ), respectively. Under optimised conditions, the simultaneous determination of CAP and TNZ using the $\text{MnO}_2/\text{ERGO}/\text{Naf}/\text{GCE}$ sensor shows a linear concentration range from 1.0 to 20 μM , with detection limits of 1.50 μM and 2.24 μM . Furthermore, the proposed method was successfully applied for the simultaneous determination of CAP and TNZ in milk powder samples.

Keywords: Simultaneous determination of CAP and TNZ, LS-AdCSV, MnO_2/GO composite materials.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chloramphenicol có hiệu quả chống lại vi khuẩn phổ rộng trên động vật sản xuất ra thực phẩm. Đồng thời cũng là một chất thúc đẩy tăng trưởng ở động vật [16]. Hơn nữa, CAP còn được sử dụng trong thuốc nước nhỏ mắt và thuốc mỡ tra mắt để điều trị viêm kết mạc. Tinidazole là một loại thuốc chống ký sinh trùng và được sử dụng chống lại các bệnh nhiễm trùng do động vật nguyên sinh [14]. Mặt khác, những bệnh nhân nhiễm trichomonas tạo điều kiện thuận lợi cho việc lây nhiễm HIV. Một trong những loại thuốc phổ biến nhất được

sử dụng trong điều trị nhiễm trichomonas là tinidazole [10].

Nhiều phương pháp phân tích hiện đại đã được phát triển để phân tích CAP và TNZ trong dược phẩm và thực phẩm. Hiện nay, các phương pháp như sắc ký lỏng hiệu năng cao ghép khối phổ (HPLC-MS/MS), CAP [11] và TNZ [15]. Sắc ký lỏng ghép khối phổ (LC-MS/MS), CAP [9] và TNZ [6]. Phương pháp phân tích quang phổ, CAP [2] và TNZ [5]. Trong những năm gần đây, phương pháp điện hóa đã hoàn thiện và phát triển. Trong đó, cảm biến điện hóa dựa trên vật liệu composite giữa mangan dioxit (MnO_2) và một số dạng của

graphen là rất có tiềm năng được sử dụng để biến tính điện cực glassy carbon xác định đồng thời dopamine và uric acid [7], kháng nguyên gây ung thư [1] và chất màu thực phẩm, Rhodamine B [4].

Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu composite giữa MnO_2 dạng bông và GO (MnO_2/GO). Vật liệu composite được sử dụng để biến tính điện cực than thủy tinh (GCE) bằng phương pháp nhỏ giọt. Sau khi biến tính, vật liệu được khử bằng phương pháp điện hóa thành MnO_2/ERGO . Các nghiên cứu ảnh hưởng đến tín hiệu đo của CAP và TNZ và xác định đồng thời CAP và TNZ trong mẫu sữa bột được thực hiện bằng phương pháp von-ampe hòa tan catot hấp phụ quét thế tuyến tính (LS-AdCSV).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

Bột Graphit bột ($\phi \leq 20 \mu\text{m}$, Sigma-Aldrich, USA), H_2SO_4 98%, H_3PO_4 85%, HCl 36%, (Merck, Đức), KMnO_4 (Scharlau, Tây Ban Nha), $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, NaOH (Trung Quốc) và chất chuẩn CAP và TNZ của Viện kiểm nghiệm thuốc Trung ương, Bộ Y tế, Việt Nam. Máy phân tích điện hóa CPA-HH5, Việt Nam. LC-MS/MS, SCIEX Triple Quad 5500+QTrap (Mỹ).

2.2. Quá trình thí nghiệm

2.2.1. Quá trình tổng hợp graphene oxit và vật liệu composite MnO_2/GO

Graphen oxit (GO) được tổng hợp theo Tour J.M. và cộng sự [8]. Sau đó, cân chính xác 100 mg GO và được phân tán trong 100 mL nước cất và siêu âm trong 2 giờ ở 50°C . Vật liệu composite MnO_2/GO được tổng hợp như sau: cân 50 mg GO cho vào cốc thủy tinh chứa 50 mL nước cất và siêu âm trong 2 giờ. Tiếp theo, cân chính xác 16,7 mg $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và hòa tan trong 10 mL nước cất. Sau đó, trộn hai dung dịch GO và Mn(II) và khuấy với tốc độ 500 vòng/phút. Chuẩn bị 50 mL dung dịch chứa 7,9 mg KMnO_4 và thêm từ từ dung dịch KMnO_4 vào hỗn hợp GO và Mn(II) đang được khuấy trộn ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, dung dịch hỗn hợp tiếp tục được khuấy trộn trong 6 giờ. Vật liệu MnO_2 được tổng hợp tương tự, nhưng không có GO [13]. Cuối cùng, các vật liệu được sấy ở 60°C trong 24 giờ.

Các dung dịch được sử dụng biến tính điện cực đều có nồng độ 1 mg/mL và có trộn Nafion 0,5%.

2.2.2. Quá trình biến tính điện cực

Điện cực than thủy tinh ($\phi = 2,8 \text{ mm}$) được làm sạch một cách cẩn thận bằng bột Al_2O_3 0,10 μm , 0,05 μm . Sau đó được rửa bằng rượu etylic và nước cất một vài lần trong bể siêu âm và làm khô ở nhiệt độ phòng. 1 mL dung dịch huyền phù của vật liệu MnO_2/GO trước khi sử dụng để biến tính được thêm 10 μL Nafion 5 % và tiến hành siêu âm trong 10 phút. Tiếp theo, 5,0 μL hỗn hợp được nhỏ giọt lên bề mặt GCE đã được làm sạch và làm khô dưới đèn hồng ngoại. Sau đó, đưa vào tế bào điện hóa chứa 10,0 mL dung dịch đệm phot phat 0,1 M (pH 7,0) gồm ba điện cực và tiến hành khử GO bằng phương pháp điện hóa tại thế không đổi là $-1,5 \text{ V}$ so với điện cực Ag/AgCl/KCl 3 M trong thời gian 120 s [3]. Các điện cực biến tính khác để so sánh được tiến hành tương tự.

2.2.3. Quá trình đo điện hóa

Tất cả các phép đo điện hóa được thực hiện trên thiết bị CPA-HH5 (Việt Nam). Tế bào điện hóa bao gồm ba điện cực: Điện cực GC hoặc/và điện cực biến tính trên nền GCE, sợi platinum và điện cực Ag/AgCl/KCl 3 M được sử dụng là các điện cực làm việc, điện cực đối và điện cực so sánh. Dung dịch nghiên cứu để xác định đồng thời CAP và TNZ chứa HClO_4 1,8 M với điện cực biến tính $\text{MnO}_2/\text{ERGO}/\text{Naf}/\text{GCE}$.

Các điều kiện thí nghiệm của phương pháp LS-AdCSV: khoảng quét thế từ +0,2 V đến -1,2 V, tốc độ quét thế (v): 200 mV/s, thế làm giàu (E_{acc}): +0,2 V, thời gian làm giàu (t_{acc}): 30 s và thời gian nghỉ (t_{rest}): 5 s.

2.2.4. Chuẩn bị mẫu sữa bột

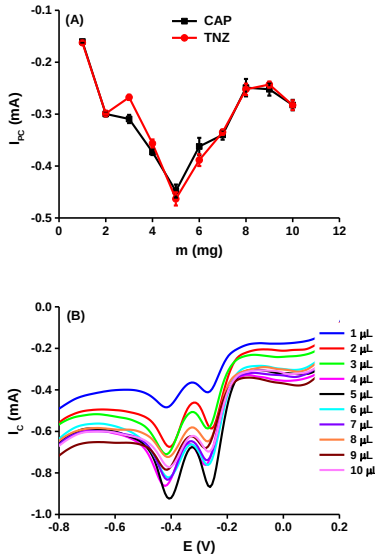
Mẫu sữa bột được chuẩn bị theo [12], [17] theo các bước như sau: cân chính xác m (g) mẫu sữa bột cho vào ống ly tâm 50 mL chứa 10 mL nước cất và trộn đều (Vortex) trong 1 phút, Tiếp theo, thêm 2,0 mL trichloroacetic axit (20%) để kết tủa protein và trộn trong 3 phút. Sau đó, tiến hành ly tâm 4000 vòng/phút. Phần dung dịch được lấy ra và thêm 10 mL ethylacetate và thực hiện kỹ thuật chiết lỏng – lỏng CAP và TNZ, lặp lại quá trình này 5 lần. Lấy chính xác dịch chiết ethylacetate đem đuổi

bằng khí N₂ cho đến khô. Cuối cùng, hòa tan bằng một thể tích chính xác nước cất ấm (gọi là dung dịch phân tích) và được xác định nồng độ CAP và TNZ bằng phương pháp LS-AdCSV dùng điện cực biến tính với vật liệu composite MnO₂/GO/Naf và phương pháp sắc ký lỏng ghép hai lần khối phổ (LC-MS/MS).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng vật liệu MnO₂/GO/Naf

Khối lượng vật liệu MnO₂/GO/Naf dùng để biến tính điện cực GC ảnh hưởng đáng kể đến diện tích hiệu dụng của bề mặt điện cực làm việc, độ dày và độ dẫn điện của màng vật liệu và do đó, ảnh hưởng đến dòng đỉnh hòa tan của CAP và TNZ. Thể tích huyền phù MnO₂/GO/Naf 1,0 mg/mL từ 1,0 μ L đến 10,0 μ L (tương ứng từ 1,0 mg đến 10,0 mg) được nhỏ giọt lên bề mặt GCE đã được làm sạch và sấy khô. Sau đó, rửa điện cực bằng nước cất hai lần và chuyển vào tế bào điện hóa.



Hình 1. Sự biến thiên I_{PC} của CAP và TNZ vào khối lượng MnO₂/GO/Naf (A) và các đường LS-AdCSV (B).

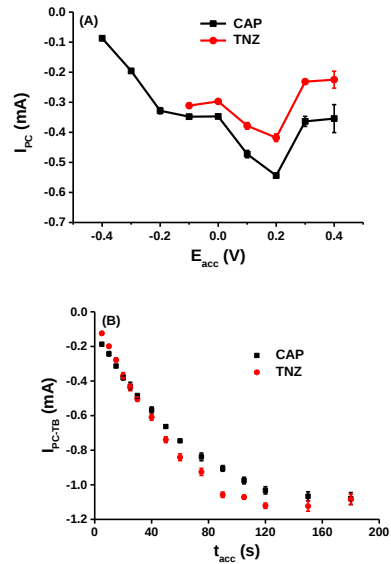
Điều kiện thí nghiệm (ĐKTN): $E_{acc} = +0,100$ V, $t_{acc} = 30$ s, $t_{rest} = 5$ s, $\omega = 1000$ vòng/phút, khoảng quét thế $+0,100$ V to $-1,200$ V, pH = 1,8 and $C_{TNZ} = C_{CAP} = 1,0 \times 10^{-5}$ M.

Như kết quả ở hình 1 cho thấy, khi tăng thể tích từ 1,0 μ L đến 5,0 μ L thì dòng đỉnh catot (I_{PC}) của CAP và TNZ đều tăng. Nhưng, tiếp

tục tăng thể tích của vật liệu đồng nghĩa với bề dày cũng tăng và do đó, giảm độ dẫn điện và hạn chế quá trình chuyển khối dẫn đến sự trao đổi điện tử trên bề mặt của điện cực biến tính không thuận lợi. Vì vậy, thể tích 5,0 μ L vật liệu MnO₂/GO/Naf 1,0 mg/mL được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của thế và thời gian làm giàu

Thế làm giàu (E_{acc} , V) ảnh hưởng nhiều đến tín hiệu hòa tan (I_{PC}) và sự xuất hiện hay mất peak hòa tan của chất phân tích. Qua hình 2.A nhận thấy, giảm dần E_{acc} từ $+0,4$ V đến $+0,2$ V thì I_{PC} của CAP và TNZ đều tăng dần và đạt cực đại tại $E_{acc} = +0,2$ V. Nếu tiếp tục giảm E_{acc} thì I_{PC} đều giảm dần. Riêng đối với TNZ khi E_{acc} âm hơn $-0,1$ V, peak của TNZ không xuất hiện, trong khi đó, peak của CAP giảm đáng kể và peak hòa tan có tín hiệu rất thấp tại $E_{acc} = -0,4$ V. Vì vậy, thế E_{acc} là $+0,2$ V là thích hợp.



Hình 2. Sự biến thiên I_{PC-TB} (μ A) của CAP và TNZ theo thế (A) và theo thời gian (B) làm giàu. ĐKTN: như ở hình 1, ($n = 5$)

Tiếp theo, tiến hành khảo sát thời gian làm giàu (t_{acc} , s) từ 5 s đến 180 s (hình 2.B). Giá trị I_{PC} của TNZ và CAP tăng mạnh từ 5 s đến 60 s và giữa I_{PC} và t_{acc} tăng rất tuyến tính. Nhưng khi tiếp tục tăng t_{acc} từ 75 s đến 120 s thì I_{PC} tăng khá chậm và lớn hơn 120 s, I_{PC} gần như không thay đổi đáng kể. Khi t_{acc} càng tăng

đồng nghĩa với việc tăng lượng chất được làm giàu trên bề mặt điện cực làm việc có thể dẫn đến sự bão hòa chất phân tích (CAP và TNZ). Song, để giảm thời gian phân tích và thuận lợi cho quá trình phân tích, t_{acc} là 30 s là được lựa chọn.

3.3. Ảnh hưởng của tốc độ quét thế của phương pháp LS-AdCSV

Một trong những ưu điểm của kỹ thuật quét thế tuyến tính là có khả năng quét thế ở tốc độ cao và làm giảm thời gian phân tích mẫu thực tế. Tốc độ quét thế được nghiên cứu từ 0,025 V/s đến 0,300 V/s.

Kết quả cho thấy rằng, khi tốc độ quét thế càng tăng, thế đỉnh hòa tan chuyển dần về phía âm hơn. Thế đỉnh hòa tan (E_{PC}) giảm tuyến tính và cường độ dòng đỉnh hòa tan (I_{PC}) tăng tuyến tính. Khi tăng tốc độ quét thế, tín hiệu phản chuẩn giữa hai đỉnh hòa tan càng tăng cao. Tại tốc độ quét thế 0,2 V/s sự tách đỉnh hòa tan với ΔE_{PC} : +0,139 V là lớn nhất và I_{PC} của CAP và TNZ lần lượt là -0,4194 mA và -0,4376 mA với độ lệch chuẩn tương đối là 2,22 % và 2,29 %, ($n = 3$). Chính vì vậy, tốc độ quét thế trong phương pháp LS-AdCSV là 0,2 V/s được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.4. Ảnh hưởng của các chất cản trở

Một số hợp chất kháng sinh như: tetracycline (TET) và doxycycline (DOX), ciprofloxacin (CIP), amoxicillin (AMO) và các hợp chất khác là paracetamol (PAR), axit ascorbic (AA), glucose (Glu) cũng được nghiên cứu ảnh hưởng. Dòng đỉnh hòa tan của CAP và TNZ bị ảnh hưởng đáng kể đối TET, PAR và AA với sai số tương đối xấp xỉ 10 %. Điều này có thể cho rằng trong môi trường axit (pH 1,8) phân tử của các chất đã bị proton hóa tại các nhóm amine và do đó, tương tác khá mạnh với vật liệu $MnO_2/ERGO$ được biến tính trên điện cực GC. Chính vì vậy, trong giai đoạn làm giàu các phân tử này đã chiếm các vị trí làm giàu qua tương tác tĩnh điện, liên kết hydro và tương tác π - π giữa các chất ảnh hưởng và ERGO/GCE.

Ảnh hưởng của các ion kim loại và các muối vô cơ cũng đã được khảo sát đến việc xác định

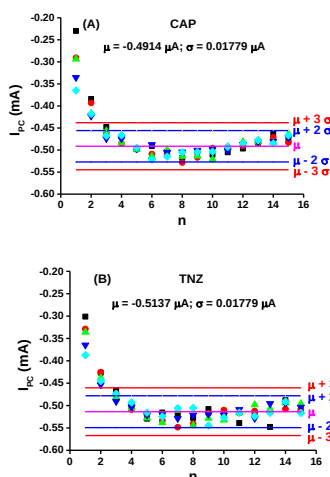
đồng thời hai chất CAP và TNZ. Các muối $CaCl_2$, K_2SO_4 , và $NaCl$ ảnh hưởng đối với TNZ hơn so với CAP. Song, với tỷ lệ lớn gấp 40 lần thì giá trị sai số tương đối chỉ nhỏ hơn hoặc bằng 10 %. Đối với các ion kim loại Al^{3+} , Pb^{2+} và Zn^{2+} với nồng độ gấp 10 lần là ảnh hưởng không đáng kể. Sự ảnh hưởng của các ion kim loại có thể được giải thích là do khả năng di chuyển nhanh đến bề mặt điện cực và cũng như các hợp chất hữu cơ sẽ chiếm các vị trí làm giàu trên bề mặt điện cực

3.5. Độ lặp lại và độ tái lập của điện cực biến tính

Độ lặp lại và độ tái lập của điện cực biến tính $MnO_2/ERGO/Naf/GCE$ cũng được nghiên cứu với việc tiến hành sau 15 lần đo liên tiếp, mỗi lần cách nhau 30 phút, mỗi lần đo lặp lại sáu lần ($n = 6$) và bỏ lần đo đầu tiên. Kết quả cho thấy, ở hai lần đo thứ nhất và thứ hai các giá trị I_{PC} của CAP và TNZ đều lệch ra khỏi giới hạn $\mu + 3\sigma$ và do đó, trong tất cả các thí nghiệm với điện cực biến tính mới cần thiết phải loại bỏ hai lần đo đầu tiên ($n = 12$). Trong khi từ lần đo thứ 03 đến lần đo thứ 15 tất cả các giá trị riêng lẻ (x_i) đều nằm trong khoảng từ $\mu + 3\sigma$ đến $\mu - 3\sigma$, tức là nằm trong xác suất tin cậy 95 % ($p = 0,05$), hình 3.

Ngoài ra, để kiểm tra độ tái lập của điện cực, năm điện cực biến tính được chuẩn bị tương tự nhau trong dung dịch $HClO_4$ pH 1,8 chứa CAP và TNZ 10^{-5} M, mỗi lần đo 05 lần liên tục (bỏ 02 lần đo đầu tiên) và trong mỗi lần đo lặp lại 06 lần. Kết quả giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của năm điện cực khác nhau lần lượt đối với CAP là 4,56% ($n = 75$) và TNZ là 6,13% ($n = 75$). Điều này cho thấy độ hồi phục của điện cực biến tính $MnO_2/ERGO/Naf/GCE$ là rất tốt.

Như vậy, độ lặp lại và độ tái lập của các giá trị I_{PC} đối với CAP và TNZ là hoàn toàn chấp nhận được.



Hình 3. Giá trị I_{PC} của CAP (A) và TNZ (B) sau các lần đo lặp lại khác nhau ($n = 6$) và sau 15 lần đo trên cùng một điện cực biến tính.

ĐKTN: $E_{acc} = +0,200$ V, $t_{acc} = 30$ s, $t_{rest} = 5$ s, $\omega = 1000$ vòng/phút, khoảng quét thế từ $+0,200$ V đến $-1,200$ V, $pH = 1,8$ and $C_{TNZ} = C_{CAP} = 1,0 \times 10^{-5}$ M. (n ở trục hoành là số lần đo)

3.6. Khoảng tuyến tính và giới hạn phát hiện

Khoảng tuyến tính của phương pháp LS-AdCSV được thực hiện trên nền mẫu thật. Mẫu sữa bột sau khi được chiết bằng dung môi ethylacetat phần dung dịch nước được tiến hành lọc qua màng lọc $0,45 \mu m$ để thu dung dịch mẫu trắng. Dung dịch nghiên cứu được chuẩn bị như sau: lấy chính xác $5,0$ mL dung dịch mẫu trắng, điều chỉnh về pH $1,8$ bằng $HClO_4$ $0,25$ M và thêm nước cất cho vừa đủ 10 mL. Sau đó, thêm chuẩn dung dịch chuẩn CAP $0,001$ M và TNZ $0,001$ M sao cho nồng độ trong tế bào điện hóa từ $1,0 \mu M$ đến $20 \mu M$ (hình 4). Từ tín hiệu hòa tan (I_{PC}), xây dựng phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn sự phụ thuộc giữa I_{PC} và nồng độ của CAP và TNZ thu được các phương trình (1) và (2).

CAP: I_{PC} (mA) = $(-0,0978 \pm 0,0370) + (-0,0711 \pm 0,0035) C$ (μM),

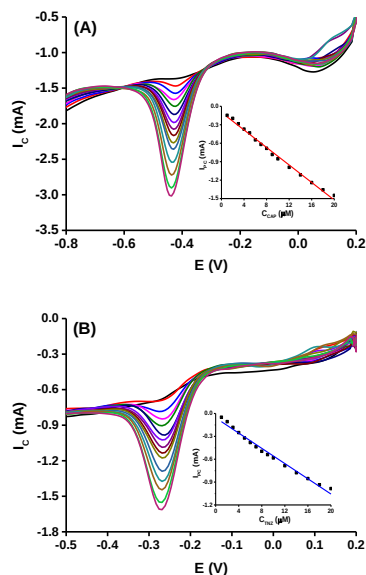
$r = 0,9967$, LOD = $1,50 \mu M$ (1)

TNZ: I_{PC} (mA) = $(-0,0560 \pm 0,0389) + (-0,0499 \pm 0,0036) C$ (μM),

$r = 0,9927$, LOD = $2,24 \mu M$ (2)

Với giới hạn phát hiện (LOD) là khá thấp, cho thấy có thể áp dụng phương pháp LS-AdCSV dùng điện cực biến tính với vật liệu composite

$MnO_2/GO/Naf$ để phân tích đồng thời CAP và TNZ trong một số mẫu môi trường và sinh phẩm.



Hình 4. Các đường LS-AdCSV của CAP (A) và TNZ (B) và các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn tương quan giữa I_{PC} và nồng độ từ $1,0$ đến $20,0 \mu M$. ĐKTN: như hình 3

3.7. Phân tích mẫu thật

Các mẫu sữa bột là các loại đang lưu hành ở Thành phố Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế. Mẫu được xử lý như đã trình bày ở mục 2.2.4. CAP và TNZ được định bằng phương pháp thêm chuẩn. Các mẫu được ký hiệu như sau: Sữa bột Similac, ngày sản xuất 21/05/2021, ngày hết hạn: 11/05/2023 (ký hiệu M1). Sữa bột Enfagrow, ngày sản xuất 09/04/2021, ngày hết hạn: 09/04/2023 (ký hiệu M2). Sữa bột Frisolac Gold, ngày sản xuất 03/02/2021, ngày hết hạn: 03/02/2023 (ký hiệu M3). Kết quả phân tích được chỉ ra ở bảng 1.

Qua bảng 1 cho thấy, hàm lượng CAP và TNZ trong các mẫu sữa bột nghiên cứu đều rất thấp và nhỏ hơn LOD. Dựa vào sai số tương đối và kết quả phân tích bằng phương pháp LC-MS/MS trong ba mẫu thật thêm chuẩn so sánh với phương pháp LS-AdCSV dùng điện cực biến tính với $MnO_2/GO/Naf$ là khác nhau không đáng kể. Mặc khác, trong Quy chuẩn Việt Nam của Bộ Y tế không quy định về CAP và TNZ trong sữa bột, song kết quả phân nào đóng góp cho việc xác định đồng thời CAP và TNZ trong một số đối tượng khác.

4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở sử dụng phương pháp LS-AdCSV dùng điện cực biến tính với vật liệu composite MnO₂/ERGO/Naf trên điện cực than thủy tinh đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng của một số thông số đến tín hiệu hòa tan của CAP và TNZ và cũng đã đánh giá được độ tin cậy của phương pháp LS-AdCSV thông qua các đại lượng thống kê. Kết quả áp dụng phương pháp LS-AdCSV sử dụng điện cực biến tính MnO₂/ERGO/Naf/GCE cho thấy đơn giản, nhanh chóng, ít tốn kém và có độ nhạy cao để

xác định đồng thời CAP và TNZ. Thêm vào đó, qua kết quả phân tích ba mẫu sữa bột cho thấy phương pháp LS-AdCSV là rất có tiềm năng để phân tích đồng thời CAP và TNZ trong một số mẫu môi trường, sinh phẩm và các sản phẩm được đang lưu hành trên thị trường.

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. Kết quả phân tích hàm lượng CAP và TNZ trong ba mẫu sữa bột và đánh giá độ tin cậy của phương pháp LS-AdCSV

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng (a)	C _{Thêm} (b) (μM)	C _{Tìm thấy} (c) (μM)		Rev (%) (d)		LC-MS/MS			
							C _{Tìm thấy} (μM)		RE (%) (e)	
			CAP	TNZ	CAP	TNZ	CAP	TNZ	CAP	TNZ
M1	< LOD		4,85	4,79	97,0	95,8	5,09	5,12	+1,8	+2,4
M2	< LOD	5	4,88	4,81	97,6	96,2	5,11	5,17	+2,2	+3,4
M3	< LOD		5,11	4,76	102,2	95,2	5,22	5,14	+4,4	+2,8

(a): Hàm lượng quy về mẫu sữa bột (μg/Kg), (b): Nồng độ thêm vào dung dịch phân tích, (c): Nồng độ tìm thấy trong dung dịch phân tích sau khi thêm, (d): Độ thu hồi (recovery); (e): sai số tương đối (Relative Error).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Butmee P., Tumcharern G., Thouand G., Kalcher K., Samphao A., Bioelectrochemistry, 107452, 132, (2020)

[2]. Hamoudi T. A., Bashir W. A Journal of Education and Science, 19–35, 27, (2018).

[3]. He Q., Liu J., Liu X., Li G., Chen D., Deng P., Liang J., Electrochimica Acta, 683–692, 296, (2019).

[4]. He Q., Liu J., Xia Y., Tuo D., Deng P., Tian Y., Wu Y., Li G., and Chen D., Journal of The Electrochemical Society, B805–B813, 166, (2019).

[5]. Kamal A. H., and El-Malla S. F., Analytical Chemistry Letters, 393–404, 8, (2018).

[6]. Lei H., Guo J., Lv Z., Zhu X., Xue X., Wu L., and Cao W., International Journal of Analytical Chemistry, 12 pages, Article ID 4271385, (2018).

[7]. Li Q., Xia Y., Wan X., Yang S., Cai Z., Ye Y., Li G., Materials Science & Engineering C, 110615, 109, (2020).

[8]. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z.Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., and Tour J.M., American Chemical Society Nano, 4806–4814, 4, (2010).

[9]. Rizzo S., Russo M., Labra M., Campone L., and Rastrelli L., Molecules, 3481, 25, (2020).

[10]. Santhosh H.M., Mamatha G.P., and Pradeep G., International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry, 8 pages, 8, (2018).

[11]. Sniegocki T., Sell B., Giergiel M., and Posyniak A., Molecules, 384, 24, (2019).

[12]. Sun Y., Wei T., Jiang M., Xu L., Xu Z., Sensors and Actuators B: Chemical, 2155–2162, 255, (2018).

[13]. Vukojevic V., Djurdjic S., Ognjanovic M., Fabian M., Samphao A., Kalcher K., Stankovic D.M., Journal of Electroanalytical Chemistry, 610–616, 823, (2018).

[14]. Wang H., Qian D., Xiao X., Deng C., Liao L., Deng J., Lin Y.-W., Bioelectrochemistry, 115–124, 121, (2018).

[15]. Wu L., Liu J., Zhang Y., Hou Y., Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 224–227, 62, (2012).

[16]. Yadav S.K., Agrawal B., Chandra P., Goyal R. N., Biosens Bioelectron, 337–342, 55, (2014).

[17]. Yuan Y., Zhang F., Wang H., Gao L., and Wang Z., ECS Journal of Solid State Science and Technology, M201–M208, 7, (2018).