

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CẢM BIẾN NANO ĐIỆN HÓA TRÊN CƠ SỞ TẤM NANO Cu_2MoS_4 NHẪM PHÂN TÍCH HÀM LƯỢNG CHLORAMPHENICOL TRONG MẪU DƯỢC PHẨM

Đến tòa soạn 29-05-2023

Phùng Thị Lan Hương^{1,2,3,4*}, Vũ Ngọc Phan^{2,5}, Ngô Xuân Đình^{2*}, Nguyễn Đức Anh³,
Nguyễn Huyền Trang¹, Chu Xuân Quang⁶, Hoàng Văn Tuấn^{2*}

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Hùng Vương.

²Viện nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa.

³Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

⁴Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

⁵Khoa Công nghệ sinh học, Hóa học và Kỹ thuật môi trường, Trường Đại học Phenikaa.

⁶Trung tâm Công nghệ Vật liệu, Viện Ứng dụng Công nghệ.

*Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn

SUMMARY

DETERMINATION OF CHLORAMPHENICOL IN PHARMACEUTICAL SAMPLES BY USING Cu_2MoS_4 -BASED ELECTROCHEMICAL SENSOR

In this study, we have successfully developed the $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ -based electrochemical sensor for determining the Chloramphenicol (CAP) in pharmaceutical samples. The $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ -based electrochemical sensor shows the linear range from 1.0 to 50 μM with electrochemical sensitivity of 0.219 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$. Furthermore, the proposed electrochemical sensor has been tested to determine the CAP content in the Chloramphenicol 250mg drug with relative errors of 3.87%. The obtained results demonstrate the promising applications of Cu_2MoS_4 in developing advanced electrochemical sensors.

Keywords: Cu_2MoS_4 , Chloramphenicol, Electrochemical sensor.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Chloramphenicol (CAP: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$) với phổ kháng khuẩn rộng, là một trong những kháng sinh thuộc nhóm phenicol [1, 2], có hiệu quả trong điều trị một số bệnh truyền nhiễm ở người và động vật [3] với ưu điểm chuyển hóa nhanh [4] và thâm nhập sâu trong các mô [5]. Tuy nhiên, việc lạm dụng và sử dụng không đúng liều lượng CAP có thể gây ra những hậu quả nghiêm trọng. Dư lượng thuốc kháng sinh CAP tích tụ trong cơ thể người có thể gây ra bệnh suy tủy xương, thiếu máu, bệnh bạch cầu, rối loạn thần kinh [6], hội chứng xám ở trẻ sơ sinh, kháng kháng sinh [7, 8]. Do giá thành rẻ, phổ kháng khuẩn rộng, nhu cầu sử dụng thuốc kháng sinh

CAP là rất lớn, đặc biệt tại các nước đang phát triển như Việt Nam. Việc đánh giá chính xác hàm lượng dược chất trong các chế phẩm thuốc để đưa các sản phẩm vào thị trường là cần thiết. Hiện nay, phương pháp định tính và định lượng CAP trong các chế phẩm được sử dụng trong Dược Điển Việt Nam V là phương pháp sắc ký lớp mỏng và sắc ký lỏng. Các phương pháp này có độ nhạy, độ ổn định cao nhưng yêu cầu các trang thiết bị đắt tiền, kỹ thuật viên có trình độ cao, thời gian phân tích dài và chi phí phân tích mẫu lớn. Do vậy, việc phát triển những kỹ thuật phân tích đơn giản, có thể phân tích nhanh với chi phí thấp trong đánh giá hàm lượng CAP của các chế phẩm là cần thiết [8].

Cảm biến điện hóa là một trong số những kỹ thuật tiên tiến được sử dụng trong kiểm soát an toàn thực phẩm, mỹ phẩm và môi trường, với những ưu điểm nổi trội so với các phương pháp khác như quá trình phân tích và xử lý mẫu đơn giản, chi phí thực hiện thấp, độ tin cậy cao [9] có tính di động và linh động cao [10], thời gian phân tích ngắn, tính chọn lọc tốt [11, 12].

Trong một công bố gần đây của nhóm nghiên cứu, vật liệu nano Cu_2MoS_4 đã được phát triển trong cảm biến điện hóa nhằm phát hiện thuốc kháng sinh Ofloxacin, kết quả chỉ ra tiềm năng ứng dụng của hệ vật liệu này trong cảm biến điện hóa [11]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển cảm biến điện hóa dựa trên vật liệu nano Cu_2MoS_4 dạng tấm nhằm xác định hàm lượng CAP trong các mẫu được phẩm thương mại.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU, THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Đồng (II) Chloride (CuCl_2), Ammonium tetrathiomolybdate ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$), Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), Chloramphenicol (CAP) là sản phẩm của Sigma-Aldrich, Hoa Kỳ. Dung dịch đệm PBS (0,1 M; pH 7,2) được pha từ các muối NaCl, KCl, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, và KH_2PO_4 (>99%, Merck). Độ pH của dung dịch đệm được điều chỉnh với dung dịch NaOH (2M) và dung dịch H_3PO_4 (0,1 M). Điện cực cacbon in lưới (SPEs-DS110) với điện cực làm việc $4,0 \text{ mm}^2$, kích thước $\text{L}33 \times \text{W}10 \times \text{H}0,5 \text{ mm}$, DS Dropsens, Tây Ban Nha.

2.2. Chế tạo điện cực cảm biến

Vật liệu nano Cu_2MoS_4 dạng tấm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt theo quy trình của nhóm tác giả Le Thi Ly và cộng sự [13].

Điện cực SPE được làm sạch bằng cách rửa bằng nước cất và ethanol, để khô ở nhiệt độ phòng. Sau đó, bề mặt điện cực SPE được biến tính bằng phương pháp nhũ phủ để tạo ra điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$. Lượng Cu_2MoS_4 sử dụng trong quá trình nhũ phủ là $6 \mu\text{L}$ với nồng độ 1 mg/mL .

2.3. Phương pháp và điều kiện đo điện hóa xác định chloramphenicol

Tất cả các phép đo điện hóa được tiến hành trên hệ điện hóa PalmSens4, PS Trace, PalmSens, The

Netherlands tại Viện nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa.

Phương pháp quét thế vòng tuần hoàn (CV) được tiến hành theo các thông số như sau: thời gian tích lũy 120 s, lấy vòng đầu tiên, tốc độ quét 50 mV s^{-1} trong khoảng đo từ -1 V đến 0 V . Phương pháp Von-ampe xung vi phân (DPV) được thực hiện theo các thông số: tốc độ quét 6 mV s^{-1} , thời gian tích lũy 120s, $E_{\text{pulse}} = 0,05\text{V}$, $T_{\text{pulse}} = 0,2\text{s}$ trong khoảng thế từ $-0,25$ đến $-0,9 \text{ V}$.

2.4. Xử lý mẫu thực

Mẫu thuốc viên nén Chloramphenicol 250 mg do công ty Cổ phần Hóa – Dược phẩm Mekophar sản xuất. Thuốc viên được nghiền mịn với khối lượng trung bình viên được tính trên 20 viên thuốc. Sau đó, 1 mg bột mịn hòa tan trong 25 ml dung dịch PBS 0,1M (pH = 5). Dung dịch hỗn hợp được lọc lấy phần dịch chiết để phân tích điện hóa [14, 15].

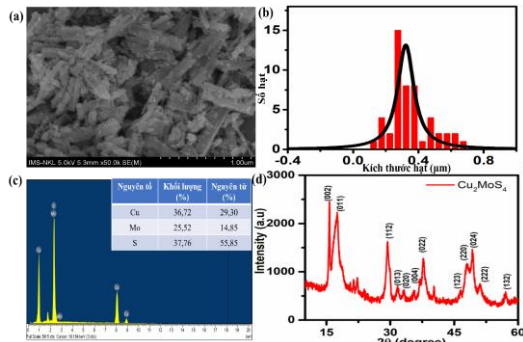
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng của vật liệu

Hình ảnh FE-SEM cho thấy các cấu trúc nano dạng tấm với kích thước chiều rộng vào khoảng từ 200 - 400 nm, chiều dài vào khoảng 800 nm (Hình 1 a,b). Thành phần hóa học mẫu được xác định bằng phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) (Hình 1c). Kết quả tính toán tỉ lệ nguyên tử cho thấy nguyên tử Cu, Mo và O chiếm tỉ lệ lần lượt là 29,3%, 14,85%, 55,85% tương ứng với tỉ lệ 2 (Cu) : 1 (Mo) : 4 (O). Không quan sát thấy các nguyên tố tạp chất xuất hiện trong mẫu.

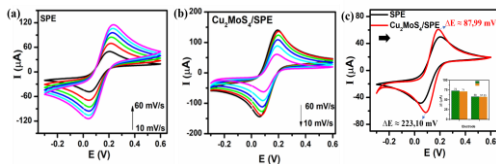
Để xác nhận cấu trúc tinh thể của tấm nano Cu_2MoS_4 đã tổng hợp, chúng tôi tiến hành phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu. Từ hình 1d), quan sát được các đỉnh đặc trưng tại $2\theta = 17,99^\circ, 18,97^\circ, 29,61^\circ, 31,67^\circ, 33,36^\circ, 36,02^\circ, 37,95^\circ, 46,28^\circ, 47,63^\circ, 49,55^\circ, 51,11^\circ, 54,57^\circ$, và $56,67^\circ$ tương ứng với các mặt tinh thể (002), (011), (112), (013), (020), (004), (022), (123), (220), (024), (222), (006), và (132) [11, 16, 17]. Kết quả phân tích này không những khẳng định sự tạo thành tinh thể Cu_2MoS_4 với cấu trúc tứ diện pha I mà còn xác nhận không có pha tinh thể tạp chất xuất hiện trong mẫu, mẫu chế tạo được có độ tinh khiết cao. Các tấm nano

Cu_2MoS_4 với các tâm cation kim loại Cu và Mo hứa hẹn sẽ đóng vai trò như chất xúc tác mạnh mẽ cho quá trình oxy hóa/khử điện hóa CAP, qua đó tăng cường hiệu suất phát hiện CAP [18-20].



Hình 1: (a) Ảnh FE-SEM; (b) giản đồ phân bố kích thước hạt tương ứng, (c) Ảnh EDX; (d) Giản đồ XRD của mẫu vật liệu Cu_2MoS_4 .

3.2. Tính chất điện hóa của điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$



Hình 2: (a, b) Đường cong CV của điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ và SPE trần trong dung dịch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5 mM với tốc độ quét thay đổi từ 10 mV/s đến 60 mV/s. (c) đường cong CV và đồ thị hình cột so sánh cường độ dòng oxy hóa và khử với tốc độ quét 10 mV/s.

Để đánh giá đặc trưng điện hóa của vật liệu, chúng tôi sử dụng kỹ thuật quét CV đối với các điện cực SPE trần và $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ trong dung dịch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5mM. Các kết quả thực nghiệm và tính toán được thể hiện trên Hình 2. Từ hình 2 c) quan sát được một cặp pic oxy hóa khử đặc trưng cho quá trình oxy hóa/khử thuận nghịch của $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ trên bề mặt điện cực. Trong đó, điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ thể hiện cường độ các pic oxy hóa và khử cao hơn $\approx 125\%$ so với điện cực SPE trần. Ngoài ra, độ phân tách đỉnh đối với điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ ($\Delta E = 87,99\text{ mV}$) nhỏ hơn nhiều so với độ phân tách đỉnh đối với điện cực trần SPE ($\Delta E = 156,42\text{ mV}$). Kết quả này chứng minh cho thấy quá trình chuyển electron trên điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ nhanh hơn so với điện cực SPE trần. Điều này có thể là do các tấm nano Cu_2MoS_4

với các tâm cation đóng vai trò là các vị trí xúc tác hỗ trợ cho quá trình trao đổi điện tử thông qua mặt tiếp giáp điện cực/điện môi. Đồng thời, với cấu trúc nano, vật liệu Cu_2MoS_4 không chỉ cải thiện diện tích bề mặt riêng của điện cực SPE làm tăng khả năng khuếch tán các phân tử đến và đi khỏi bề mặt điện cực mà còn làm giảm điện trở bề mặt điện cực [11]

Thông số diện tích bề mặt hoạt hóa (A) của điện cực được tính theo phương trình Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad [21]$$

Trong đó: I_p là cường độ dòng catot, n là số electron trao đổi, D hệ số khuếch tán của $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, A là diện tích hoạt hóa bề mặt, v là tốc độ quét và C là nồng độ của $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Kết quả tính toán, cho thấy sau khi biến tính Cu_2MoS_4 trên điện cực SPE cho diện tích bề mặt hoạt hóa của điện cực tăng $\approx 1,34$ lần đối với quá trình oxy hóa và $\approx 1,43$ lần đối với quá trình khử cặp Ferro/Ferri. Kết quả nghiên cứu tính chất điện hóa chỉ ra việc biến tính điện cực SPE với tấm nano Cu_2MoS_4 đã cải thiện khả năng chuyển điện tử và diện tích bề mặt của điện cực. Dòng điện và hiệu suất điện hóa của điện cực biến tính tốt hơn so với điện cực trần.

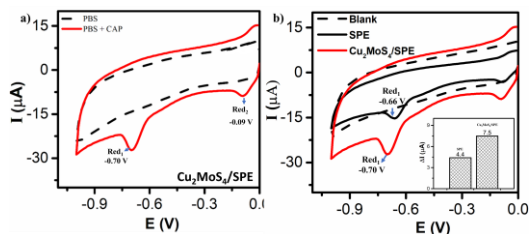
Thêm vào đó, ở cả hai điện cực SPE và $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ đều có dịch pic khi thay đổi tốc độ quét, điều này được giải thích là do tốc độ quét thấp, chất phủ điện cực và chất tham gia quá trình phản ứng điện hóa ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) có đủ thời gian để tương tác với nhau, làm tăng tốc xác suất xảy ra phản ứng, ngược lại khi tốc độ quét tăng, tương tác chưa xảy ra hoàn toàn do thời gian cư trú ít hơn, xác suất xảy ra phản ứng thấp hơn.

3.3. Khả năng đáp ứng của điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ với CAP

Chúng tôi đã sử dụng phương pháp quét CV để so sánh quá trình oxy hóa khử CAP trên hai điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ và điện cực SPE trần.

Trong hình 3, đường cong CV của điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ trong dung dịch đệm PBS 0,1 M (pH = 5,0) không có tín hiệu điện hóa (không có phản ứng oxy hóa khử xảy ra), khi bổ sung thêm CAP vào dung dịch, xuất hiện 2 pic khử trong vùng quét thế từ -1,0 V đến 0.0 V, (Red_1 có $E = -0,70\text{ V}$ và Red_2 có $E = -0,09\text{ V}$) tương ứng với hai quá trình khử của CAP [8, 22]: Pic khử thứ

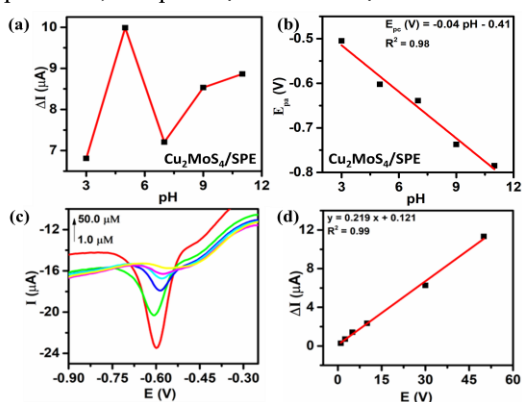
nhất (Red₁, E = -0,70V) tương ứng với quá trình khử nhóm nitro của CAP thành hydroxylamine với sự tham gia của 4 electron, pic khử thứ hai (Red₂, E = -0,09 V) tương ứng với quá trình khử giữa aryl hydroxylamine và một dẫn xuất nitroso với sự tham gia của 2 electron [10, 23]



Hình 3: Đường CV của điện cực Cu₂MoS₄/SPE và SPE trong dung dịch PBS (pH = 5) có và không bổ sung thêm 100 μM CAP, quét thế theo chiều anot từ 0,0 V đến -1,0 V.

Do đó, có khả năng phân tích CAP bằng phương pháp điện hóa với điện cực biến tính trên cơ sở vật liệu Cu₂MoS₄ dạng tấm dựa trên phản ứng khử của CAP ở hai vị trí pic Red₁ và Red₂ và chúng tôi lựa chọn vị trí pic khử E = -0,7 V cho các nghiên cứu tiếp theo.

Nhằm tối ưu các điều kiện thực nghiệm phân tích CAP, chúng tôi tiến hành nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của pH tới đáp ứng điện hóa của điện cực Cu₂MoS₄/SPE đối với CAP bằng phương pháp quét DPV, kết quả được biểu diễn tại Hình 4.



Hình 4: a, b) Sự phụ thuộc của cường độ dòng điện đỉnh theo pH của dung dịch và b) đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc của E_{pc} vào pH của điện cực Cu₂MoS₄/SPE.

c) Đường DPV biểu diễn tín hiệu điện hóa của điện cực Cu₂MoS₄/SPE trong dung dịch PBS 0,1M (pH = 5) có chứa CAP với nồng độ thay đổi từ 1,0 đến 100 μM. d) Đường chuẩn xác định CAP bằng điện cực Cu₂MoS₄/SPE.

Hình 4 a) biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ dòng điện đỉnh khử CAP và pH khi thay đổi pH từ 3 đến 11, cho thấy tại pH = 5,0 giá trị cường độ cao dòng đỉnh đạt giá trị lớn nhất, do vậy chúng tôi lựa chọn giá trị pH = 5,0 cho các thí nghiệm tiếp theo. Hình 4.b, biểu diễn sự phụ thuộc của vị trí pic khử (E_{pc}) theo pH, với phương trình hồi quy tuyến tính:

$$E_{pc} = -0,04 \text{ pH} - 0,41 \text{ (R}^2 = 0,98\text{)}$$

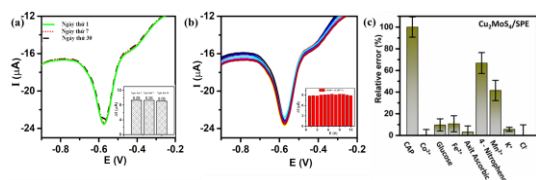
Ta có giá trị slope -0.040 V/pH, theo phương trình Nernst ($-0,059 \frac{m}{n}$) V/pH, với n và m lần lượt là số electron và số proton tham gia phản ứng, kết quả tính toán nhận được tỷ lệ trên ≈ 1 , kết quả này phù hợp với cơ chế phản ứng đã được công bố trước đó [22, 23].

Để nghiên cứu độ nhạy của điện cực Cu₂MoS₄/SPE và xây dựng đường chuẩn thể hiện mối quan hệ giữa nồng độ CAP và cường độ dòng phản hồi từ quá trình khử CAP, phép đo DPV được thực hiện trong dung dịch đệm PBS (pH = 5) nồng độ CAP được thay đổi từ 1,0 μM đến 50 μM, kết quả của phép đo được biểu diễn tại Hình 4 cd). Hình 4 d) cho thấy, tín hiệu cường độ pic và nồng độ CAP tuyến tính trong khoảng nồng độ từ 1,0 đến 50 μM theo phương trình đường chuẩn có dạng $y = 0,219x + 0,121$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,99$ và độ nhạy được ước tính 0,219 μA/μM, giới hạn phát hiện (LOD) là 89 nM. Trong đó, y là cường độ dòng điện đỉnh khử của CAP xác định từ đường cong DPV, x là nồng độ chất chuẩn CAP trong dung dịch. LOD của phương pháp phân tích được xác định từ công thức $3S_D/S$, trong đó S_D là độ lệch chuẩn của phép đo DPV với 20 mẫu trắng (n = 20), S là slope của đường chuẩn xác định CAP.

Độ ổn định, độ lặp lại và độ chọn lọc tốt là yêu cầu quan trọng đối với một cảm biến [24]. Để đánh giá các thông số trên của cảm biến, chúng tôi đã sử dụng phương pháp DPV xác định cường độ tín hiệu của điện cực Cu₂MoS₄/SPE trong dung dịch PBS 0,1M (pH = 5) có chứa CAP với nồng độ 100 μM.

Hình 5a, cho thấy kết quả khảo sát độ ổn định trong 3 thời điểm: ngày thứ 1, ngày thứ 7 và ngày thứ 30 sau khi chế tạo điện cực, tín hiệu thay đổi trong giới hạn cho phép, điện cực ổn định trong các thời điểm trên. Ở hình 5b) sau 12

lần đo trong cùng 1 điều kiện cho độ lặp lại phù hợp với RSD trong khoảng cho phép.



Hình 5: Đường DPV khảo sát độ ổn định a) và độ lặp lại b) độ chọn lọc c) của điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ trong dung dịch PBS 0,1M (pH =5) có chứa CAP với nồng độ 100 μM .

Để đánh giá khả năng phân tích của cảm biến trong các môi trường mẫu phức tạp, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của một số chất hữu cơ và ion lên khả năng phát hiện CAP của cảm biến. Cảm biến thể hiện khả năng chọn lọc tốt với các chất hữu cơ (glucose, axit ascorbic) và các ion (K^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cl^-) ở nồng độ cao hơn gấp 2 lần so với nồng độ chất phân tích CAP (50 μM), ngược lại cùng nồng độ trên Mn^{2+} và 4-nitrophenol có ảnh hưởng đến cường độ tín hiệu phát hiện CAP (Hình 5c)). Do vậy, trong quá trình phát hiện CAP bằng phương pháp điện hóa, cần tách Mn^{2+} và 4-nitrophenol ra khỏi dung dịch trước khi thực hiện.

Độ tin cậy, độ nhạy cao, độ ổn định, độ chọn lọc và độ lặp lại tốt cho phép sử dụng điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ và đường chuẩn ứng dụng xác định hàm lượng CAP trong mẫu thực.

Để đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của cảm biến, chúng tôi tiến hành thực hiện phép xác định hàm lượng CAP có trong mẫu dược phẩm. Các kết quả phân tích hàm lượng CAP bằng phương pháp cảm biến điện hóa sử dụng điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ trong 1 mẫu thuốc viên là 259,61 (mg), sai khác 3.87 % so với hàm lượng ghi trên nhãn. Từ đó, có thể kết luận cảm biến điện hóa có sử dụng điện cực $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ có khả năng ứng dụng định lượng CAP trong mẫu dược phẩm.

4. KẾT LUẬN

Công trình nghiên cứu này đã chế tạo thành công điện cực cảm biến $\text{Cu}_2\text{MoS}_4/\text{SPE}$ bằng phương pháp nhũ phủ trên nền điện cực SPE. Điện cực chế tạo có độ ổn định, độ lặp lại tốt. Nồng độ CAP tuyến tính trong khoảng nồng độ từ 1,0 đến 100 μM theo phương trình đường chuẩn có dạng $y =$

$0,219x + 0,121$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,99$ và độ nhạy 0,219, LOD = 89 nm. Cảm biến có khả năng chọn lọc với các chất hữu cơ (glucose, axit ascorbic) và các ion (K^+ , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cl^-), ngược lại Mn^{2+} và 4-nitrophenol có ảnh hưởng đến cường độ tín hiệu phát hiện CAP. Phân tích mẫu thực kết quả sai số so với hàm lượng CAP ghi trên nhãn từ 1,93 – 5,51 %.

Lời cảm ơn

Công trình được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học với sự tài trợ của Trường Đại học Hùng Vương thông qua đề tài mã số 10/2022/HĐ-HV10,2022.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Akter Mou, S., R. Islam, M. Shoeb and N. Nahar, (2021). Determination of chloramphenicol in meat samples using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Sci Nutr*, **9**(10), 5670-5675.
- [2] Alemayehu, T. and A. Sergawie, (2013). Determination of chloramphenicol in pharmaceutical samples at electrochemically pretreated glassy carbon electrode. *ASRJETS*, **6**(1), 1-11.
- [3] Anh, N. T.; Dinh, N. X.; Pham, T. N.; Vinh, L. K.; Tung, L. M.; Le, A. T, (2021). Enhancing the chloramphenicol sensing performance of Cu-MoS₂ nanocomposite-based electrochemical nanosensors: roles of phase composition and copper loading amount. *RSC Adv*, **11**(49), 30544-30559.
- [4] Chang, M., M. Wang, M. Wang, M. Shu, B. Ding, C. Li, M. Pang, S. Cui, Z. Hou and J. Lin, (2019). A multifunctional cascade bioreactor based on hollow-structured Cu_2MoS_4 for synergetic cancer chemo-dynamic therapy/starvation therapy/phototherapy/immunotherapy with remarkably enhanced efficacy. *Advanced Materials*, **31**(51), 1905271.
- [5] Chen, W., H. Chen, H. Zhu, Q. Gao, J. Luo, Y. Wang, S. Zhang, K. Zhang, C. Wang and Y. Xiong, (2014). Solvothermal synthesis of ternary Cu_2MoS_4 nanosheets: structural characterization at the atomic level. *Small*, **10**(22), 4637-4644.

- [6] Guth, U., W. Vonau and J. Zosel, (2009). Recent developments in electrochemical sensor application and technology-a review. *Measurement Science and Technology*, **20(4)**, 042002.
- [7] Huyen, N. N., N. T. Anh, T. L. H. Phung, N. X. Dinh, N. T. Vinh, T. T. Loan, D. L. Vu and A.-T. Le, (2022). Boosting the Selective Electrochemical Signals for Simultaneous Determination of Chloramphenicol and Furazolidone in Food Samples by Using ZnFe_2O_4 -Based Sensing Platform: Correlation between Analyte Molecular Structure and Electronic Property of Electrode Materials. *Journal of The Electrochemical Society*, **169(10)**, 106517.
- [8] Jiang, W., N. V. Beloglazova, Z. Wang, H. Jiang, K. Wen, S. De Saeger, P. Luo, Y. Wu and J. Shen, (2015). Development of a multiplex flow-through immunoaffinity chromatography test for the on-site screening of 14 sulfonamide and 13 quinolone residues in milk. *Biosensors and Bioelectronics*, **66**, 124-128.
- [9] Le, L. T., T. T. T. Nguyen, T. T. T. Nguyen, M. T. T. Nguyen, T. T. D. Ung and P. D. Tran (2020). Investigation on the Growth Mechanism of Cu_2MoS_4 Nanotube, Nanoplate and its use as a Catalyst for Hydrogen Evolution in Water. *Chem Asian J*, **15(12)**, 1873-1880.
- [10] Le, L. T., D. Q. Truong, T. T. Ung, L. H. Nguyen, L. D. Vu and P. D. Tran, (2020). Cu_2MoS_4 Nanotubes as a Cathode Material for Rechargeable Magnesium-ion Battery. *ChemistrySelect*, **5(1)**, 280-283.
- [11] Lindino, C. A. and L. O. S. Bulhões, (2004). Determination of chloramphenicol in tablets by electrogenerated chemiluminescence. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **15(2)**, 178-182.
- [12] Mbodi, F. E., P. Nguku, E. Okolocha and J. Kabir, (2014). Determination of chloramphenicol residues in commercial chicken eggs in the Federal Capital Territory, Abuja, Nigeria. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess*, **31(11)**, 1834-1839.
- [13] Nguyen, D. C., D. T. Tran, T. L. L. Doan, D. H. Kim, N. H. Kim and J. H. Lee, (2020). Rational design of core@ shell structured $\text{CoS}_x@ \text{Cu}_2\text{MoS}_4$ hybridized MoS_2/N , S-codoped graphene as advanced electrocatalyst for water splitting and Zn-air battery. *Advanced Energy Materials*, **10(8)**, 1903289.
- [14] Pham, T. N., N. Van Cuong, N. X. Dinh, H. Van Tuan, V. N. Phan, N. T. Lan, M. H. Nam, T. D. Thanh, V. D. Lam and N. Van Quy, (2021). Roles of phase purity and crystallinity on chloramphenicol sensing performance of $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ -based electrochemical nanosensors. *Journal of The Electrochemical Society*, **168(2)**, 026506.
- [15] Phung, T. L. H., N. P. Vu, T. A. Nguyen, N. H. Nguyen, X. D. Ngo, L. T. Le, A. D. Nguyen and A.-T. Le, (2023). Copper molybdenum sulfide (Cu_2MoS_4) nanoplates as a proficient electrocatalytic interface for enhancing the electrochemical redox signals of ofloxacin for detection in pharmaceutical samples. *New Journal of Chemistry*, **47**, 3714-3725.
- [16] Ronning, H. T., K. Einarsen and T. N. Asp, (2006). Determination of chloramphenicol residues in meat, seafood, egg, honey, milk, plasma and urine with liquid chromatography-tandem mass spectrometry, and the validation of the method based on 2002/657/EC. *J Chromatogr A*, **1118(2)**, 226-233.
- [17] Salinas-Torres, D., F. Huerta, F. Montilla and E. Morallón, (2011). Study on electroactive and electrocatalytic surfaces of single walled carbon nanotube-modified electrodes. *Electrochimica Acta*, **56(5)**, 2464-2470.
- [18] Nguyễn Thị Thơm, Phạm Thị Năm, Võ Thị Kiều Anh, Nguyễn Thị Thu Trang, Trần Đại Lâm, (2021). Nghiên cứu ứng dụng cảm biến sinh học điện hóa trên cơ sở vi điện cực biến tính xác định dư lượng thuốc bảo vệ thực vật. *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **26(3B)**, 126-131.
- [19] Tran, P. D., M. Nguyen, S. S. Pramana, A. Bhattacharjee, S. Y. Chiam, J. Fize, M. J. Field, V. Artero, L. H. Wong and J. Loo, (2012). Copper molybdenum sulfide: a new efficient electrocatalyst for hydrogen production from water. *Energy & Environmental Science*, **5(10)**, 8912-8916.
- [20] Vinh, N. T., N. T. Hai, T. Van Dang, B. T. Hang, A.-T. Le, T. N. Pham, N. X. Dinh, V. D.

Lam, M. H. Nam and T. D. Thanh, (2021). Dual-functional sensing properties of ZnFe_2O_4 nanoparticles for detection of the chloramphenicol antibiotic and sulphur dioxide gas. *Sensors and Actuators A: Physical*, **332**, 113093.

[21] Hồ Xuân Anh Vũ, Nguyễn Văn Hợp, Nguyễn Đức Vũ Quyên, Hồ Văn Minh Hải, Nguyễn Hải Phong, Nguyễn Đình Luyện, Phạm Khắc Liệu, (2022). 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 . *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **28(4)**, 37-42.

[22] Wang, Q., Q. Xue, T. Chen, J. Li, Y. Liu, X. Shan, F. Liu and J. Jia, (2021). Recent advances

in electrochemical sensors for antibiotics and their applications. *Chinese Chemical Letters*, **32(2)**, 609-619.

[23] Xiao, Z., R. Song, Z. Rao, S. Wei, Z. Jia, D. Suo and X. Fan, (2015). Development of a subcritical water extraction approach for trace analysis of chloramphenicol, thiamphenicol, florfenicol, and florfenicol amine in poultry tissues. *J Chromatogr A*, **1418**, 29-35.

[24] Zhu, Y., X. Li, Y. Xu, L. Wu, A. Yu, G. Lai, Q. Wei, H. Chi, N. Jiang and L. Fu, (2021). Intertwined carbon nanotubes and Ag nanowires constructed by simple solution blending as sensitive and stable chloramphenicol sensors. *Sensors*, **21(4)**, 1220.