



Cảm biến điện hóa xác định dư lượng kháng sinh Chloramphenicol trong sữa tươi sử dụng điện cực Glassy carbon biến tính trên nền vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP tổng hợp bằng phương pháp hóa học xanh

Electrochemical sensor determines antibiotic residues of Chloramphenicol in fresh milk using modified Glassy carbon electrode based on nZVI/GNPs/TCPP nanocomposite material synthesized by green chemistry method

Nguyễn Thùy Trang<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Xuân Quỳnh<sup>1</sup>, Nguyễn Lan Hương<sup>1</sup>, Lã Đức Dương<sup>2</sup>, Đặng Trung Dũng<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trường Hóa và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Hóa học – Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

\*Email: [dung.dangtrung@hust.edu.vn](mailto:dung.dangtrung@hust.edu.vn)

#### ARTICLE INFO

Received: 30/3/2024

Accepted: 18/5/2024

Published: 30/6/2024

#### Keywords:

Zero valent iron; Electrochemical sensor; Chloramphenicol; Fresh milk

#### ABSTRACT

Chloramphenicol (CAP) is a broad-spectrum antibiotic widely used in medicine and agriculture since 1948 [1]. Currently, CAP is banned due to its potential health hazards [2]. Therefore, detecting antibiotic residual levels of CAP in food is necessary. The electrochemical method, characterized by its simplicity, speed, high sensitivity, ease of on-site analysis, and low cost, demonstrates potential in assessing antibiotic residual CAP compared to traditional methods such as liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), liquid chromatography-electrochemical ionization-mass spectrometry (LC-EIS-MS/MS), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS),...[3]. In this study, a material from zero-valent iron nanoparticles combined with graphene nanoplatelets and porphyrin nanofibers (nZVI/GNPs/TCPP) synthesized through green chemistry methods was used as the electrode material to analyze antibiotic residual CAP in fresh milk samples using cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV), promising results with a limit of detection (LOD) of 0,1212  $\mu\text{M}$ , limit of quantification (LOQ) of 0,4040  $\mu\text{M}$ , and sensitivity of 0,009998  $\mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

## 1. Giới thiệu chung

Thuốc kháng sinh được sử dụng rộng rãi trong chăn nuôi và nuôi trồng thủy hải sản để phòng ngừa bệnh dịch. Một trong số thuốc kháng sinh đó là Chloramphenicol (CAP), được tổng hợp hóa học từ vi

khẩn *Streptomyces venezuelae* năm 1948 [1], dùng để điều trị nhiễm trùng do vi khuẩn gram âm và gram dương gây ra [2]. Nhiều nghiên cứu đưa ra rằng hợp chất có vòng benzen và liên kết nhóm nitro tồn tại trong CAP có khả năng gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới sức khỏe con người như các căn bệnh về thiếu máu

bất sản, rối loạn chuyển hóa, ức chế tủy xương,... [2]. Vì vậy CAP được hạn chế sử dụng cho cả người và động vật. Liên minh Châu Âu (EU) đặt ra mức tối đa giới hạn dư lượng (MRL) đối với CAP ở mức  $0,3 \times 10^{-6} \text{ g.kg}^{-1}$  [4].

Do có khả năng đề kháng cao với *S. aureus* và *E. coli* (96,2%), CAP được dùng rộng rãi để phòng ngừa và chữa bệnh viêm vú và viêm niêm mạc cổ tử cung ở bò cái [5]. Một nghiên cứu cho thấy sau khi được tiêm ở bắp của bò, CAP thâm nhập vào sữa thông qua quá trình khuếch tán thụ động không ion với dư lượng 50% so với nồng độ trong huyết thanh [6]. Vì vậy, để đảm bảo sức khỏe người tiêu dùng, đặt ra nhu cầu cần thiết trong việc đánh giá, kiểm tra thành phần dư lượng kháng sinh trong sữa bò trước khi đưa ra thị trường.

Có nhiều phương pháp để xác định CAP trong các mẫu sữa như sắc ký lỏng khối phổ (LC-MS), sắc ký lỏng điện tích khối phổ ion hóa song song (LC-EIS-MS/MS), điện di mao quản (CE), sắc ký khí khối phổ (GC-MS), sắc ký phẳng, hóa phát quang và quang phổ kế [3]. Trong đó phương pháp cảm biến điện hóa đã cho thấy nhiều tiềm năng so với các phương pháp khác nhờ quy trình phân tích đơn giản, nhanh chóng, độ nhạy cao, giới hạn phát hiện thấp, đặc biệt là có tính linh động dễ dàng để phân tích mẫu tại chỗ.

Một số vật liệu nano kim loại vàng, bạc hay platin được nghiên cứu trong xác định dư lượng CAP bằng phương pháp điện hóa như hoa nano  $\text{Ho}^{3+}/\text{Co}_3\text{O}_4$  [2], nanocomposit của palladi kết hợp graphene oxit (rGO/PdNP) [7], AuNPs/GO [8],... Tuy nhiên, sắt mang các ưu điểm hơn so với các kim loại khác bởi giá thành thấp, độ dẫn điện tốt, dễ dàng điều chế và ứng dụng rộng rãi, cho kết quả tích cực trong xúc tác điện hóa [9]. Sắt nano hóa trị 0 (nZVI) được tổng hợp từ dịch chiết lá với làm chất khử phản ứng cùng muối sắt (III). Khi được phân tán trên bề mặt graphene nanoplatelets (GNPs), nZVI giảm co cụm, tăng diện tích bề mặt tiếp xúc, cải thiện tính linh động, ổn định. Cùng với đó, GNPs có tính dẫn điện cao, cửa sổ điện thế lớn, và sản xuất lớn với chi phí thấp hứa hẹn mang lại hiệu quả cao trong xúc tác điện hóa [10]. Các sợi nano porphyrin (TCPP), hợp chất hữu cơ dị vòng có khả năng xúc tác quang, được sử dụng như chất hỗ trợ tăng khả năng kết dính và dẫn điện cho vật liệu nZVI/GNPs trên nền điện cực Glassy carbon (GCE).

Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP tổng hợp bằng phương pháp hóa học xanh từ dịch chiết lá với kết hợp quy trình tái tổ hợp của TCPP được sử dụng làm vật liệu cho GCE ứng

dụng vào phương pháp điện hóa cảm biến xác định dư lượng kháng sinh CAP trong mẫu thực phẩm sữa tươi.

## 2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

### Hóa chất sử dụng

$\text{FeCl}_3$  99,00 % (Trung Quốc), dung dịch nước phân tán graphene nanoplatelets (GNPs) 7 g/L (Viện khoa học và Công nghệ quân sự), TCPP (Trung Quốc), dịch chiết từ lá với tỷ lệ 1:20. Chloramphenicol (CAP) trên 99,00 % (Trung Quốc), dung dịch chứa KCl 0,1 M và  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2,5 mM (Trung Quốc) được chuẩn bị cho các lần đo. Dung dịch đệm PBS độ pH = 7,4 pha từ các hóa chất  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , NaCl và KCl (Trung Quốc). Mẫu sữa tươi được mua tại các siêu thị địa phương. Các phép đo điện hóa trong nghiên cứu này sử dụng điện cực Glassy carbon (GCE) (Metrohm, Thụy Sĩ).

### Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu

Nghiên cứu này sử dụng dịch chiết lá với làm tác nhân khử cho phản ứng khử hỗn hợp muối sắt (III) về sắt nano hóa trị 0 trên nền GNPs thay thế cho tác nhân khử hóa học  $\text{NaBH}_4$ . Sau đó, dung dịch nZVI/GNPs được đem ly tâm và rửa sạch với cồn. Phần chất rắn đem đi sấy chân không tại  $60^\circ\text{C}$  và thu được nZVI/GNPs ở dạng bột, sau đó trộn đều với dung dịch TCPP đã hòa tan trong NaOH 0,1 M và trung hòa bằng HCl 0,1 M (phương pháp trung hòa axit – bazơ) cho đến khi dung dịch chuyển từ tím đậm sang xanh lá cây thông qua phản ứng tái tổ hợp sẽ thu được sản phẩm cuối cùng là vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP.

Sữa sau khi được ly tâm 10000 vòng trong 15 phút được pha cùng với dung dịch đo chứa KCl 0,1 M,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2,5 mM và PBS theo tỉ lệ 1:5, tiếp tục ly tâm để thu được phần dung dịch trong và tiến hành đo điện hóa ở các nồng độ CAP khác nhau.

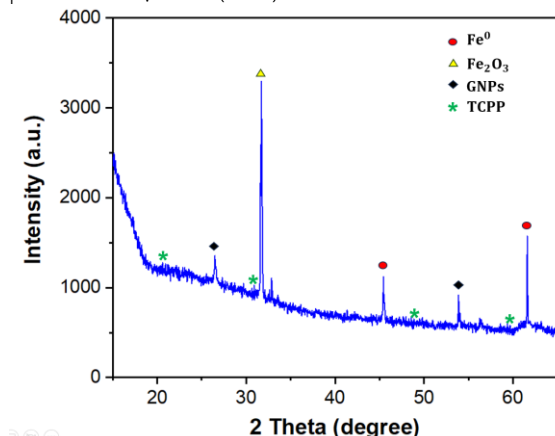
Điện cực GC đường kính 2mm được làm sạch trước khi phủ vật liệu nZVI/GNPs/TCPP sử dụng cho các phép đo điện hóa. Nghiên cứu dựa trên hệ 3 điện cực gồm: điện cực so sánh Calomel bão hòa, điện cực làm việc Glassy carbon và điện cực đối Platinum. Vật liệu được khảo sát hình thái, cấu trúc thông qua các phép đo phổ nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR). Đặc tính điện hóa nghiên cứu dựa trên các phép đo quét thế tuần hoàn CV bằng máy đo AUTOLAB AUT86590 (Hà Lan) ở điện thế -0,3 đến 0,6 khi không có CAP, từ -1,1 đến 0 V khi có CAP với tốc độ quét 50 mV/s và phép đo xung vi phân (DPV) từ -0,9 – 0,4 V,

thời gian xung 0,2s, điện thế xung 0,075V với tốc độ quét 6mV/s. Các số liệu trong nghiên cứu đã được tiến hành tối thiểu 3 lần với sai số cho phép.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### Đánh giá hình thái, cấu trúc vật liệu nZVI/GNPs/TCPP

Cấu trúc vật liệu nZVI/GNPs/TCPP được thể hiện trên phổ nhiễu xạ tia X (XRD) ở hình 1.



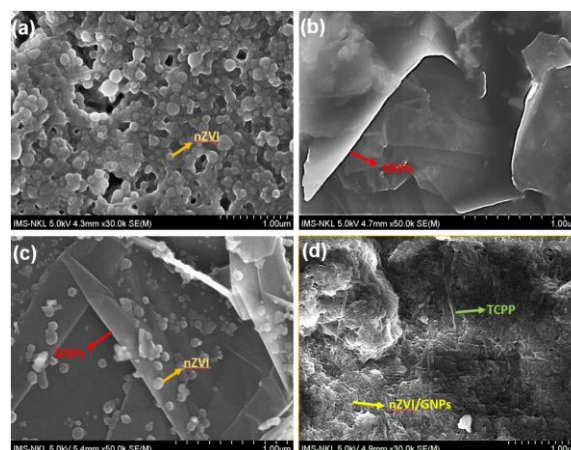
Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của nZVI/GNPs/TCPP

Kết quả XRD cho đỉnh peak tại  $2\theta = 32,2^\circ$  phù hợp với đặc trưng của  $Fe_2O_3$  tồn tại ở cấu trúc lớp vỏ của hạt sắt nano hóa trị 0 [11]. Các peak ở vị trí  $2\theta = 44,7^\circ$  và  $61,6^\circ$  cho thấy sự hiện diện của sắt nano hóa trị 0 có mặt trong mẫu vật liệu [11]. Đỉnh nhiễu xạ ở  $2\theta = 25,6^\circ$  đặc trưng cho nền cacbon – graphene và tại vị trí  $55^\circ$  được cho là bản chất graphit của graphene [12]. Các đỉnh nhiễu xạ yếu khác đặc trưng cho sợi nano TCPP đã tự tổ hợp thành công từ các đơn phân tử có bản chất vô định hình được đánh dấu bằng hoa thị cho thấy tập hợp TCPP lắp ráp có bản chất tinh thể do xảy ra sự xếp chồng  $\pi$ - $\pi$  thơm giữa các phân tử porphyrin [12]. Thông qua kết quả phổ XRD có thể thấy cấu trúc của vật liệu tạo thành bao gồm sắt nano hóa trị 0, graphene và sợi nano TCPP.

Vật liệu được đánh giá hình thái thông qua phương pháp đo kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho kết quả ở hình 2.

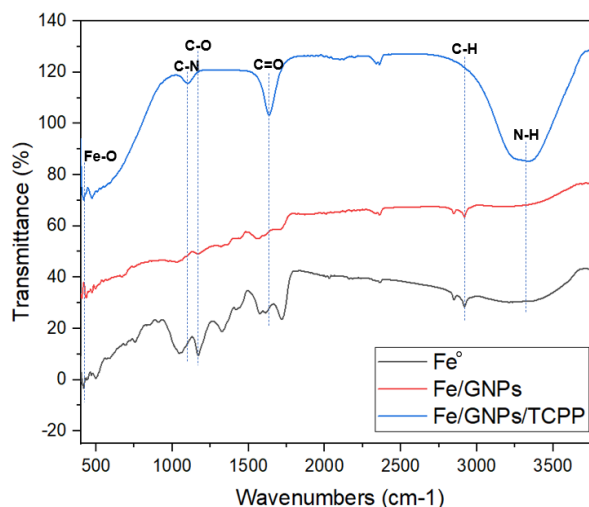
Hình thái các hạt sắt nano hóa trị 0 thể hiện trên hình 2a dạng hình cầu kích thước vi mô khoảng 15-25nm. Bởi có diện tích bề mặt lớn, kích thước nhỏ cùng với từ tính nZVI liên kết tạo thành các cụm nanoclusters đường kính 60 – 100 nm [13]. GNPs là các tấm mỏng, bề mặt gồ ghề và có độ dày khoảng 5nm theo hình 2b. Hình 2c là sự kết hợp của nZVI và GNPs tạo thành vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs. Trên các phiến GNPs đường kính bên từ 5 – 20  $\mu m$  là các hạt sắt với các cụm nanoclusters. Tuy nhiên đây là cụm sắt nhỏ,

không bị co cụm quá nhiều tại một điểm như khi chỉ có các hạt sắt nano hóa trị 0 [13]. Khi kết hợp với GNPs có độ xốp cao và diện tích bề mặt lớn, nZVI được phân bố đều hơn và không bị kết tụ. Hình 2d chứng minh sự kết hợp của nZVI/GNPs và TCPP, thành công tạo thành hệ vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP gồm các hạt sắt nano hóa trị 0 phân bố đồng đều trên các phiến GNPs và xen kẽ vào mạng lưới liên kết của sợi nano TCPP tự lắp ráp có đường kính nhỏ nhất khoảng 20nm chiều dài vài  $\mu m$ . TCPP được kỳ vọng sẽ giúp tăng liên kết và tăng độ dẫn điện cho vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs.



Hình 2: Ảnh phân tích SEM của (a) vật liệu sắt nano hóa trị 0 (nZVI) tổng hợp theo phương pháp hóa học xanh từ dịch chiết lá vối; (b) Vật liệu GNPs; (c) Vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs và (d) Vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP sau tổng hợp

Đặc trưng các liên kết của vật liệu được đánh giá thông qua phổ FTIR như hình 3.

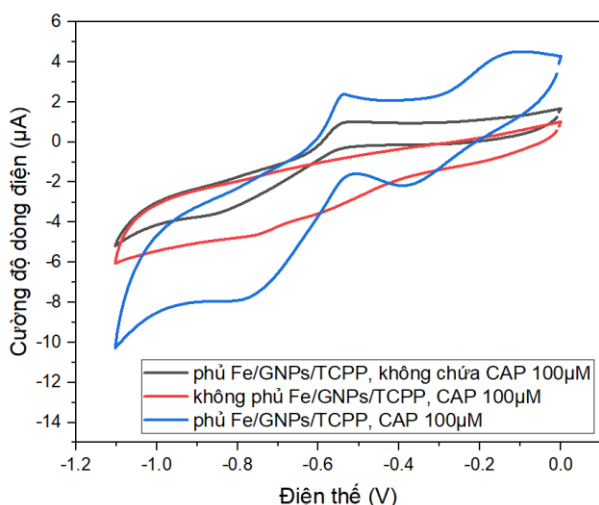


Hình 3: Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) của nZVI/GNPs/TCPP

Trong phổ FTIR, liên kết C-H, C=O và C-N trong thành phần polysaccharide của dịch chiết tồn tại trên bề mặt nZVI/GNPs ghi nhận tại các dải ở 2927, 1639 và 1027  $\text{cm}^{-1}$  [11]. Tại dải 1326 và 1027  $\text{cm}^{-1}$  là hiện diện của liên kết C-O và liên kết kéo dẫn C-N cho thấy hiện diện của phenol và các amin béo. Ngoài ra dao động của liên kết C=O ở 1175  $\text{cm}^{-1}$  gán cho axit phenolic và tecpenoit [11]. Liên kết kim loại – oxi trong dải 400 đến 850  $\text{cm}^{-1}$  có xuất hiện đỉnh hấp phụ tại 420  $\text{cm}^{-1}$  của liên kết Fe-O được cho là quá trình oxi hóa một phần hạt sắt nano [11][14]. Tại dải 3327  $\text{cm}^{-1}$  là liên kết N-H kéo dài tại tâm porphyrin [15]. Ở dải hấp thụ 1639  $\text{cm}^{-1}$  gán cho liên kết C=O của các nhóm -COOH trong phân tử porphyrin [16]. Những liên kết hiện diện trong kết quả FTIR chứng tỏ sự chức năng hóa của các thành phần hạt nano và hợp chất hữu cơ và sự tổng hợp thành công của vật liệu chứa nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP.

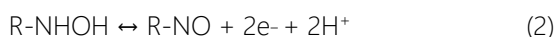
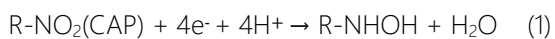
**Khảo sát đặc tính điện hóa của vật liệu nZVI/GNPs/TCPP và ứng dụng xác định dư lượng CAP trong sữa tươi**

Kết quả đánh giá khả năng nhận biết CAP của vật liệu nZVI/GNPs/TCPP trong mẫu sữa thể hiện ở hình 4.



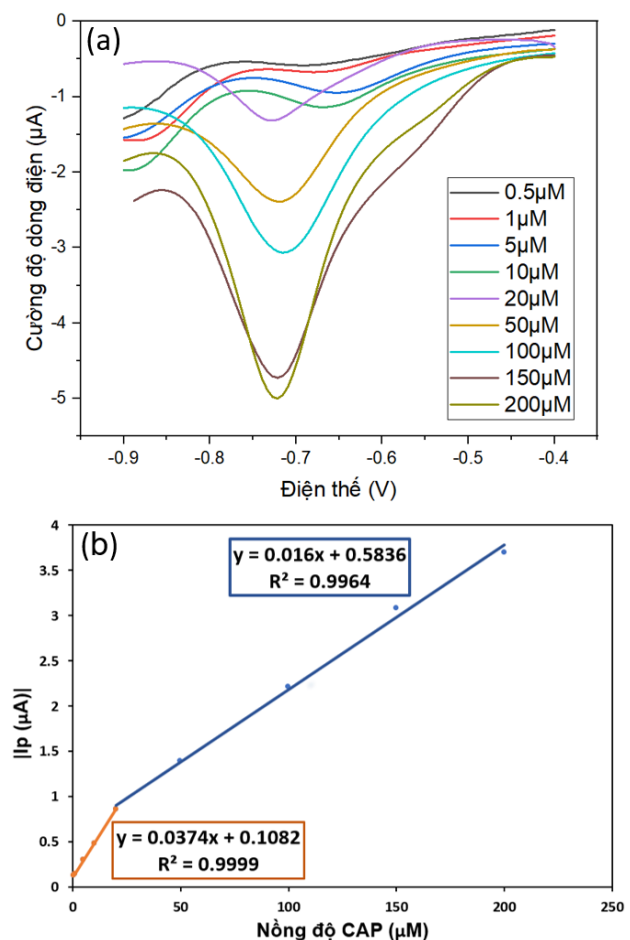
Hình 4: Kết quả phổ đo CV của điện cực GC khi phủ và không phủ vật liệu đo trong các điều kiện dung dịch đo KCl 0,1M,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2,5 mM và sữa khi không có CAP và có CAP 100  $\mu\text{M}$

Nghiên cứu phát hiện CAP của điện cực phủ vật liệu dựa trên phản ứng khử của nhóm của nhóm (-NO<sub>2</sub>) và phản ứng oxi hóa – khử thuận nghịch của nhóm hydroxylamine (-NHOH) trong phân tử CAP được thể hiện theo phương trình [17]:



Hình 4 cho thấy chỉ khi điện cực GC được phủ vật liệu Fe/GNPs/TCPP trong dung dịch chứa CAP 100  $\mu\text{M}$  mới xuất hiện cặp peak khử và oxi hóa – khử đặc trưng cho CAP tại các điện thế ở khoảng -0,76V, -0,60V và -0,428V [9]. Trong trường hợp có phủ vật liệu nhưng dung dịch không chứa CAP hay dung dịch chứa CAP nhưng điện cực không được phủ thì đều không có peak đặc trưng nào được thể hiện rõ trên phổ đo CV. Kết quả cho thấy sự khác biệt đáng kể trong các trường hợp đo, khẳng định tính chọn lọc cũng như tiềm năng ứng dụng vào cảm biến nhận biết CAP trong mẫu sữa của vật liệu nghiên cứu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP.

Tiến hành nghiên cứu khả năng nhận biết CAP của điện cực phủ vật liệu ở các nồng độ CAP khác nhau và xây dựng đường chuẩn trong dung dịch đo chứa sữa. Kết quả được thể hiện theo hình 5.



Hình 5: (a) Kết quả đo DPV của điện cực GC trong dung dịch trong dung dịch đo PBS 10X + KCl 0,1M +  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2,5mM có chứa dung dịch CAP ở các nồng độ khác nhau 0,5, 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150 và 200  $\mu\text{M}$  và (b) Đường chuẩn phát hiện CAP xây dựng được trong mẫu thật sữa.

Hình 5a cho thấy khi đo ở ngưỡng nồng độ thấp (dưới 20  $\mu\text{M}$ ), các peak khử đạt cực đại trong khoảng điện thế -0,65 V và khi đo ở ngưỡng nồng độ cao hơn (trên 20  $\mu\text{M}$ ) xảy ra sự dịch chuyển điện thế về khoảng -0,7 V. Điều này có thể lý giải do trong thành phần sữa bao gồm protein, lipid, lactose, muối khoáng, enzyme, axit hữu cơ và vitamin [18]. Protein và lipid có thể hấp phụ lên bề mặt điện cực, cản trở việc trao đổi điện tử trên bề mặt điện cực nghiên cứu cũng như việc tương tác giữa các chất có trong sữa với CAP; khi tăng nồng độ CAP tạo thành các phức chất khác khiến điện thế dịch chuyển về phía âm [18].

Dựa trên kết quả DPV ở các nồng độ CAP khác nhau (hình 5a), tiến hành xây dựng đường chuẩn và phân tích hồi quy tuyến tính:

Ở nồng độ dưới 20  $\mu\text{M}$ :

$$\Delta I (\mu\text{A}) = 0,0374 \times \text{nồng độ CAP } (\mu\text{M}) + 0,1082$$

$$(R^2 = 0,9999)$$

Ở nồng độ trên 20  $\mu\text{M}$ :

$$\Delta I (\mu\text{A}) = 0,016 \times \text{nồng độ CAP } (\mu\text{M}) + 0,5836$$

$$(R^2 = 0,9964)$$

Từ đường chuẩn (hình 5b) và công thức tính toán:

Giới hạn định tính [19]:  $\text{LOD} = (3,3 \times \sigma) / \text{slope} (\mu\text{M})$

Giới hạn định lượng [19]:  $\text{LOQ} = (10 \times \sigma) / \text{slope} (\mu\text{M})$

Độ nhạy [9]:

$$\text{Độ nhạy} = (\text{slope}) / (\text{diện tích hoạt động điện cực})$$

$$(\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$$

Trong đó:

- $\sigma$  là độ lệch chuẩn
- slope là độ dốc của đường chuẩn

Trong nghiên cứu vật liệu nZVI/GNPs/TCPP để phân tích CAP trong mẫu sữa đưa ra giới hạn phát hiện định tính (LOD) và giới hạn phát hiện định lượng (LOQ) là 0,1212 và 0,4040  $\mu\text{M}$ . Độ nhạy của vật liệu nghiên cứu đối với môi trường mẫu sữa là 0,009998  $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

So với một số vật liệu đã được nghiên cứu và báo cáo trước đó cho thấy: vật liệu nanocomposite AuNPs/GO [8] có LOD đạt 0,25  $\mu\text{M}$ ; độ nhạy 3,81  $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  và phạm vi tuyến tính 1,5 ÷ 2,95  $\mu\text{M}$ . Nanocomposite  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$  [20] có LOD đạt giá trị 0,55  $\mu\text{M}$ ; độ nhạy 1,32  $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  và phạm vi tuyến tính 1 ÷ 250 và 250 ÷ 2000  $\mu\text{M}$ . Vật liệu nanocomposite rGO/PdNP [7] có LOD đạt giá trị 0,15  $\mu\text{M}$ ; độ nhạy 0,1054  $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  và phạm vi tuyến tính 1 ÷ 115  $\mu\text{M}$ . Trong nghiên cứu này, vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP đạt giá trị LOD là 0,12  $\mu\text{M}$  với độ nhạy 0,0099  $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  và phạm vi tuyến tính là 0,5 ÷ 20 và 20 ÷ 200  $\mu\text{M}$ . Các chỉ

số đều vượt so với một số nghiên cứu đã được báo cáo.

Số liệu nghiên cứu cho thấy nZVI/GNPs/TCPP có tiềm năng trong ứng dụng để nhận biết, phân tích dư lượng kháng sinh CAP khi tồn tại ở các nền môi trường phức tạp như sữa.

Độ tin cậy của đường chuẩn CAP tiến hành thử nghiệm ở một số nồng độ khác nhau và lặp lại các phép đo nhiều lần. Kết quả được thể hiện theo bảng 1.

Bảng 1: Kết quả phát hiện CAP trong mẫu sữa

Mẫu	CAP thêm vào ( $\mu\text{M}$ )	CAP phát hiện ( $\mu\text{M}$ )	% Phát hiện	Độ lệch chuẩn tương đối RSD* (%)
1	19	19,38	102	4,505
2	35	33,525	95,78	0,575
3	110	112,90	102,63	0,254

\* Kết quả RSD thu được ở 3 lần đo trở lên

Các thông số tính toán cho thấy ở nồng độ bất kỳ của CAP đều cho ngưỡng phát hiện CAP tương đối chính xác của vật liệu nZVI/GNPs/TCPP (sai số cho phép dưới 5%). Kết quả khảo sát ở các lần đo khác nhau không chênh lệch quá nhiều với RSD lần lượt là 4,505%, 0,575% và 0,254%, đã chứng minh vật liệu nZVI/GNPs/TCPP có độ tin cậy cao trong phân tích đánh giá nồng độ CAP trong môi trường sữa được nghiên cứu.

## Kết luận

Vật liệu nanocomposite nZVI/GNPs/TCPP được tổng hợp thành công thông qua phương pháp hóa học xanh từ dịch chiết lá vối và quá trình tái tổ hợp của TCPP bao gồm các tấm Fe/GNPs đường kính 5 – 20  $\mu\text{m}$  xen kẽ cùng các sợi nano TCPP đường kính nhỏ nhất khoảng 20nm. Vật liệu giúp cải thiện hiệu suất làm việc cũng như phát hiện CAP một cách chọn lọc cho điện cực nghiên cứu GC. nZVI/GNPs/TCPP cho giới hạn phát hiện định tính (LOD) 0,1212  $\mu\text{M}$ , giới hạn định lượng (LOQ) 0,4040  $\mu\text{M}$ , độ nhạy 0,009998  $\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  và độ lệch chuẩn tương đối RSD dưới 5% trong mẫu sữa nghiên cứu. Cùng các ưu điểm về phương pháp tổng hợp đơn giản, thân thiện với môi trường và giá thành rẻ, nZVI/GNPs/TCPP được đánh giá là một vật liệu có tiềm năng rất lớn trong nghiên cứu xác định dư lượng kháng sinh Chloramphenicol (CAP) trong các mẫu thật có thành phần phức tạp.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được hỗ trợ bởi Quỹ Asahi Glass Foundation, mã số đề tài No: AGF.2023-02.

## Tài liệu tham khảo

- D. Gottlieb, in: D. Gottlieb, P.D. Shaw (Eds.), *Biosynthesis*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1967, 32. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-38441-1>
- P. Talebizadehsardari, Z. Aramesh-Boroujeni, M.M. Foroughi, A. Eyvazian, S. Jahani, H.R. Faramarzpour, F. Borhani, M. Ghazanfarabadi, M. Shabani, A.H. Nazari, *Microchemical Journal* 159 (2020) 105535. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105535>
- A. Bagheri Hashkavayi, J. Bakhsh Raoof, R. Ojani, E.J.E. Hamidi Asl, *Electroanalysis* 27(6) (2015) 1449-1456. <https://doi.org/10.1002/elan.201400718>
- J. Mehta, B. Van Dorst, E. Rouah-Martin, W. Herrebout, M.-L. Scippo, R. Blust, J. Robbens, *Journal of Biotechnology* 155 (2011) 361-369. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.06.043>
- J. Kagira, P. Achoki, F. Wariara, B. Wanja, J. Kiarie, K. Cheruiyot, M.J.J.o.A.L.S.I. Kung'u, *Journal of Applied Life Sciences International* 26 (2023) 21-30. <https://doi.org/10.9734/jalsi/2023/v26i4611>
- G. Ziv, E. Bogin, F. Sulman, *Zentralblatt für Veterinärmedizin. Reihe A* 20 (1973) 801-811. <https://doi.org/10.1111/j.1439-0442.1973.tb01057.x>
- W. Yi, Z. Li, C. Dong, H.-W. Li, J. Li, *Microchemical Journal* 148 (2019) 774-783. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.05.049>
- R. Karthik, M. Govindasamy, S.-M. Chen, V. Mani, B.-S. Lou, R. Devasenathipathy, Y.-S. Hou, A. Elangovan, *Journal of Colloid and Interface Science* 475 (2016) 46-56. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.044>
- T.N. Pham, N.X. Dinh, V.M. Tien, V.H. Ong, R. Das, T.L. Nguyen, Q.H. Tran, D.T. Tran, D.L. Vu, A.-T. Le, *Analytica Chimica Acta* 1229 (2022) 340398. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340398>
- Y. Sun, G.I.N. Waterhouse, X. Qiao, J. Xiao, Z. Xu, *Food Chemistry* 410 (2023) 135434. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135434>
- M. Rengasamy, K. Anbalagan, S. Kodhaiyolii, V. Pugalenti, *RSC Advances* 6 (2016) 9261-9269. <https://doi.org/10.1039/C5RA15186D>
- D.D. La, R.V. Hangarge, S. V. Bhosale, H.D. Ninh, L.A. Jones, *Applied Sciences* 7 (2017) 643. <https://doi.org/10.3390/app7060643>
- N.T. Le, T.-D. Dang, K. Hoang Binh, T.M. Nguyen, T.N. Xuan, D.D. La, A. Kumar Nadda, S.W. Chang, D.D. Nguyen, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 25 (2022) 100598. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2022.100598>
- W. Qin, C. Yang, R. Yi, G.J.J.o.N. Gao, *Journal of Nanomaterials* 2011 (2011) 159259. <http://dx.doi.org/10.1155/2011/159259>
- C.S. Clemente, V.G.P. Ribeiro, J.E.A. Sousa, F.J.N. Maia, A.C.H. Barreto, N.F. Andrade, J.C. Denardin, G. Mele, L. Carbone, S.E. Mazzetto, P.B.A. Fachine, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1739. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1739-6>
- D.D. La, S.V. Bhosale, L.A. Jones, N. Revaprasadu, S.V.J.C. Bhosale, *ChemistrySelect* 2(11) (2017) 3329-3333. <https://doi.org/10.1002/slct.201700473>
- N.N. Huyen, N.T. Anh, T.L.H. Phung, N.X. Dinh, N.T. Vinh, T.T. Loan, D.L. Vu, A.T.J.J.o.T.E.S. Le, *Journal of The Electrochemical Society* 169 (2022) 106517.
- L.V. de Faria, T.P. Lisboa, N.d.S. Campos, G.F. Alves, M.A.C. Matos, R.C. Matos, R.A.A. Munoz, *Analytica Chimica Acta* 1173 (2021) 338569. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338569>
- N.A. Shad, S.Z. Bajwa, N. Amin, A. Taj, S. Hameed, Y. Khan, Z. Dai, C. Cao, W.S. Khan, *Journal of Hazardous Materials* 367 (2019) 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.12.072>
- M. Yadav, V. Ganesan, R. Gupta, D.K. Yadav, P.K. Sonkar, *Microchemical Journal* 146 (2019) 881-887. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.02.025>