



Original Article

Determination of Carmoisine in Food by Adsorptive Stripping Voltammetry

Hoang Thi Thanh Nhan, Do Huy Hoang,
Le Thi Huong Giang, Nguyen Thi Kim Thuong*

VNU University of Science, 19 Le Thanh Tong, Hoan Kiem, Hanoi, Vietnam

Received 07th August 2024

Revised 12th June 2025; Accepted 13th June 2025

Abstract: Carmoisine, an artificial azo dye widely used in food, cosmetics, and textiles, has been associated with various health issues. Accurate determination of carmoisine in food products is crucial for consumer safety and environmental protection. This study employed cyclic and differential pulse adsorptive stripping voltammetry on a hanging mercury drop electrode to investigate the electrochemical behavior of carmoisine. Carmoisine exhibited irreversible and strong adsorption on the working electrode. Optimal conditions for the determination of carmoisine in food were established as follows: Britton-Robinson (BR) buffer at pH 9.0, adsorption potential -0.2 V, adsorption time 15 s, sweep rate 5 mV.s^{-1} , potential range -0.2 V to -0.8 V. A linear response was observed from 3.0×10^{-8} to 9.0×10^{-7} M with limit of detection and quantification of 4.1×10^{-9} M and 13.6×10^{-9} M, respectively. The method demonstrated good precision with relative standard deviation of 2.2% ($n = 20$) and accuracy with recovery from 97.0% to 101.0% for three various concentration levels (6×10^{-8} M, 2×10^{-7} M, 5×10^{-7} M). The developed method was successfully applied to the determination of carmoisine in two soft drinks and four candy samples.

Keywords: Voltammetry, Carmoisine, HMDE, differential pulse.

* Corresponding author.

E-mail address: thuongntk@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5771>

Xác định carmoisine trong thực phẩm bằng phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ

Hoàng Thị Thanh Nhân, Đỗ Huy Hoàng,
Lê Thị Hương Giang, Nguyễn Thị Kim Thường*

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
19 Lê Thánh Tông, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 07 tháng 8 năm 2024

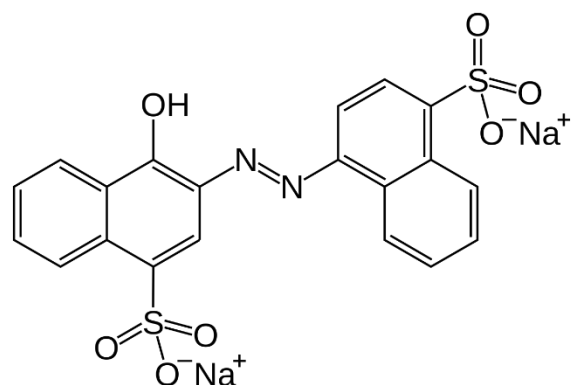
Chỉnh sửa ngày 12th tháng 6 năm 2025; Chấp nhận đăng ngày 13 tháng 6 năm 2025

Tóm tắt: Carmoisine là thuốc nhuộm azo tổng hợp được sử dụng nhiều trong thực phẩm, mỹ phẩm và dệt may nhưng có nhiều ảnh hưởng không tốt đến sức khỏe con người khi bị nhiễm độc. Việc xác định chính xác hàm lượng carmoisine trong sản phẩm thực phẩm là rất quan trọng đối với an toàn người tiêu dùng và bảo vệ môi trường. Đặc tính điện hóa và quy trình xác định carmoisine trên điện cực giọt thủy ngân treo đã được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe vòng và von-ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân. Quá trình điện hóa của carmoisine là quá trình khử bất thuận nghịch và có khả năng hấp phụ mạnh trên bề mặt điện cực giọt thủy ngân treo. Các điều kiện tối ưu để xác định carmoisine trong thực phẩm là đệm Britton-Robinson (BR) pH = 9,0, điện thế hấp phụ $-0,2$ V, thời gian hấp phụ 15 giây, tốc độ quét 5 mV.s^{-1} , khoảng quét thế từ $-0,2$ V đến $-0,8$ V, khoảng tuyến tính từ $3,0 \times 10^{-8}$ đến $9,0 \times 10^{-7}$ M với giới hạn phát hiện và định lượng lần lượt là $4,1 \times 10^{-9}$ M và $13,6 \times 10^{-9}$ M. Phương pháp có độ lặp lại tốt với độ lệch chuẩn tương đối là 2,2% ($n=20$) và độ chính xác cao với độ thu hồi 97,0% đến 101,0% với ba mức nồng độ là 6×10^{-8} M, 2×10^{-7} M, 5×10^{-7} M. Phương pháp đã được áp dụng thành công để xác định carmoisine trong hai mẫu nước ngọt và bốn mẫu kẹo.

Từ khóa: Von-ampe, carmoisine, HMDE, xung vi phân.

1. Mở đầu

Carmoisine là chất phụ gia màu thực phẩm nhóm azo có tên gọi khác là azorubine S, brilliant carmoisine O, acid red 14 và kí hiệu quốc tế E122. Carmoisine có công thức phân tử $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Na}$ và công thức cấu tạo như Hình 1. Carmoisine có màu đỏ tím và được sử dụng nhiều trong các loại đồ uống, bánh kẹo, mứt quả, các loại mì gói, mỹ phẩm, dược phẩm [1]. Ngoài ra chúng cũng được kết hợp với một số loại phẩm màu khác để tạo ra những màu sắc đẹp tự nhiên, hấp dẫn và khó nhận biết màu tổng hợp khi khách hàng sử dụng sản phẩm.



Hình 1. Công thức cấu tạo của carmoisine.

Sử dụng thực phẩm chứa carmoisine vượt quá tiêu chuẩn cho phép có thể gây dị ứng, phát ban trên da, thiếu máu, tăng bạch cầu, các bệnh về gan và thận, thậm chí có thể gây tử vong.

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: thuongntk@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5771>

Carmoisine cũng được coi là chất gây ung thư vì những chuyển hóa của nhóm amin thơm. Các bệnh nhân có tiền sử hen phế quản, hoặc mắc cảm, không dung nạp với thuốc kháng viêm, thuốc hạ sốt nên đặc biệt thận trọng khi sử dụng những sản phẩm có chứa carmoisine. Các nghiên cứu gần đây của đại học Southampton (Anh) đã chỉ ra rằng việc tiêu thụ những thực phẩm có chứa carmoisine dẫn tới hội chứng tăng động, giảm chú ý ở trẻ nhỏ [2]. Vì thế, carmoisine đã bị cấm sử dụng tại Anh và một số quốc gia khác như Nhật Bản, Canada, Áo, Na Uy, Thụy Điển, Hoa Kỳ. Bên cạnh đó, tại Nga, Ukraine, và một số quốc gia khác trong khối liên minh Châu Âu (EU) vẫn cho phép sử dụng carmoisine trong thực phẩm nhưng được kiểm soát rất chặt. Ở Nga, hàm lượng carmoisine cho phép trong nước ngọt nhỏ hơn $50 \mu\text{g.kg}^{-1}$, trong nước sốt và gia vị là $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Đối với Việt Nam, theo quyết định 3742/2001/QĐ-BYT ngày 31/08/2001 carmoisine là phẩm màu thực phẩm được phép sử dụng và hàm lượng cho phép tối đa trong đồ uống có sữa là 150 mg.kg^{-1} và viên sủi, nước thịt là 50 mg.kg^{-1} [3]. Tổ chức Y tế Thế giới cùng với Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp của Liên hợp quốc đã đặt mức tiêu thụ Carmoisine tối đa cho phép hàng ngày là 4 mg trên một kilogram trọng lượng cơ thể [21].

Vì vậy, việc nghiên cứu phát triển phương pháp xác định hàm lượng carmoisine trong thực phẩm là cần thiết, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Hiện nay, có một số phương pháp phân tích carmoisine như phương pháp sắc ký lỏng [4-6], phương pháp quang phổ [7-9], phương pháp điện di [10, 11], phương pháp Von-ampe [12-18]. Trong đó, phương pháp Von-ampe đặc biệt là von-ampe hòa tan hấp phụ (AdSV) có nhiều ưu điểm do carmoisine là chất hữu cơ có chứa ni tơ và lưu huỳnh nên có ái lực đặc biệt với Hg, có khả năng hấp phụ mạnh và chọn lọc lên bề mặt điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE). Vì vậy, phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ sử dụng điện cực HMDE có độ nhạy và độ chọn lọc cao, độ lặp lại tốt, hơn nữa quy trình phân tích đơn giản, nhanh và chi phí thấp đã được lựa chọn để nghiên cứu các đặc

tính điện hóa và quy trình xác định carmoisine trong mẫu nước giải khát, mẫu kẹo.

2. Thực nghiệm

2.1. Thiết bị

Các kết quả nghiên cứu được đo trên thiết bị phân tích điện hóa Metrohm 663 VA Autolab có ghép nối với máy tính và phần mềm điều khiển. Hệ đo gồm 3 điện cực: điện cực làm việc là điện cực giọt thủy ngân treo (HMDE), điện cực so sánh là điện cực bạc clorua Ag/AgCl/KCl 3 M và điện cực phụ trợ là thanh carbon.

2.2. Hoá chất

Tất cả các hóa chất sử dụng trong quá trình phân tích là tinh khiết phân tích (p.A, Merck).

Dung dịch chuẩn carmoisine $2,0 \times 10^{-2}$ M: Hòa tan 0,2512 g carmoisine vào bình định mức 25,0 mL, thêm nước cất 2 lần, lắc đều và định mức đến vạch. Dung dịch chuẩn được bảo quản trong lọ màu nâu ở 4°C . Các dung dịch chuẩn có nồng độ nhỏ hơn được pha hàng ngày.

Dung dịch đệm Britton-Robinson được pha từ hỗn hợp axit H_3PO_4 , H_3BO_3 , CH_3COOH và NaOH.

2.3. Quy trình đo carmoisine bằng phương pháp AdSV

Cho 50,0 mL dung dịch có chứa chất phân tích và dung dịch đệm pH = 9,0 vào bình điện hóa, tiến hành đo với các điều kiện: thời gian sục khí ni tơ 300 s, thế hấp phụ $-0,2$ V, thời gian hấp phụ 15 s, khoảng quét thế từ $-0,2$ V đến $-0,8$ V, kỹ thuật đo xung vi phân.

2.4. Quy trình xác định carmoisine trong mẫu thực phẩm.

Mẫu nước giải khát: lấy 5,0 mL dung dịch mẫu cho vào bình định mức 50,0 mL, thêm nước đến vạch, rung siêu âm, lọc qua giấy lọc thu được dung dịch A. Lấy V mL dung dịch A, thêm 20 mL dung dịch đệm Britton Robinson, định mức bằng nước cất tới vạch 50,00 mL thu được dung dịch B. Cho dung dịch vào bình điện hóa, tiến hành đo với các điều kiện đã được tối

ưu. Xác định nồng độ carmoisine trong dung dịch B bằng phương pháp thêm chuẩn. Hàm lượng carmoisine trong mẫu nước giải khát (mg/L) được tính theo công thức 2.1.

$$(2.1) \quad C_x \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times 50,0 \text{ (mL)} \times 25,0 \text{ (mL)} \times 502,44 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 1000 \\ V \text{ (mL)} \times 5,0 \text{ (mL)}$$

Trong đó: C_x là nồng độ của carmoisine trong dung dịch đo mol.L^{-1} (M), V là thể tích mẫu lấy phân tích.

Mẫu trắng không chứa carmoisine được sử dụng trong nghiên cứu là mẫu nước Ice+ vị đào. Mẫu trắng được sử dụng để đánh giá độ lặp lại và độ chính xác của phương pháp.

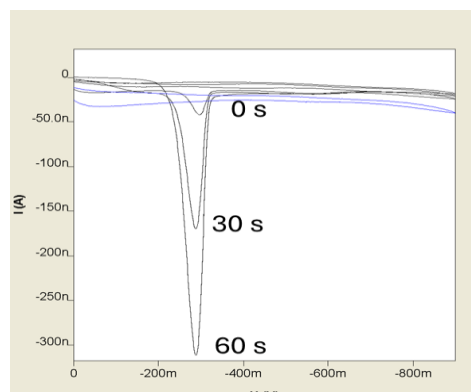
Mẫu kẹo: nghiền nhỏ hoặc cắt nhỏ, cân chính xác a (g) bột kẹo, thêm 15 mL nước cất, rung siêu âm tới khi mẫu tan hết, chuyển vào bình định mức 25,0 mL, định mức đến vạch bằng nước cất 2 lần, lắc đều dung dịch, lọc qua giấy lọc được dung dịch X. Lấy chính xác V_1 (mL) dung dịch X cho vào bình định mức 50,00 mL, thêm 20 mL dung dịch đệm Britton Robinson, định mức bằng nước cất tới vạch được dung dịch Y. Cho dung dịch Y vào bình điện hóa, tiến hành đo với các điều kiện đã tối ưu, hàm lượng carmoisine trong dung dịch đo được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn. Hàm lượng carmoisine trong mẫu kẹo (mg/kg) được tính theo công thức 2.2.

$$(2.2) \quad C_x \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \times 50,0 \text{ (mL)} \times 25,0 \text{ (mL)} \times 502,44 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 1000 \\ V_1 \text{ (mL)} \times a \text{ (g)}$$

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu đặc tính điện hóa của carmoisine

Đặc tính điện hóa của carmoisine được nghiên cứu bằng phương pháp von-ampe vòng (CV) trên điện cực HMDE với điều kiện nồng độ carmoisine $7,6 \times 10^{-7}$ M, dung dịch đệm Britton-Robinson pH = 4,0, thế hấp phụ 0 V, tốc độ quét $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, khoảng quét thế từ 0 V đến $-0,9 \text{ V}$, thời gian hấp phụ 0 s, 30 s và 60 s. Kết quả đo đường CV của carmoisine được biểu diễn trên Hình 2.



Hình 2. Đường CV của carmoisine $7,6 \times 10^{-7}$ M.

Hình 2 cho thấy, trên đường phân cực catot từ 0 V đến $-0,9 \text{ V}$ có pic khử xuất hiện tại thế $-0,244 \text{ V}$ và trên đường phân cực anot từ $-0,9 \text{ V}$ đến 0 V không có pic oxi hóa xuất hiện. Như vậy, có thể kết luận rằng quá trình điện hóa của carmoisine trên bề mặt điện cực HMDE là khử bất thuận nghịch. Mặt khác, đặc tính hấp phụ của carmoisine lên bề mặt điện cực HMDE cũng được chứng minh khi đo đường von-ampe vòng trong trường hợp không có hấp phụ và có hấp phụ với thời gian hấp phụ 30 s, 60 s tại thế 0 V thì cường độ dòng pic khử khi hấp phụ 60 s cao gấp khoảng 7 lần so với không có hấp phụ và hơn 2 lần so với điều kiện đo chỉ có thời gian hấp phụ 30 s. Mặt khác, quan sát thế đỉnh pic khử của carmoisine khi không có quá trình hấp phụ, hấp phụ 30 s và 60 s thấy rằng, thế đỉnh pic khử có sự dịch chuyển về thế dương hơn khi thời gian hấp phụ tăng. Kết quả có thể giải thích dựa vào phương trình thế phụ thuộc vào nồng độ chất dạng oxi hóa và dạng khử, khi thời gian hấp phụ tăng thì nồng độ chất phân tích dạng oxi hóa hấp phụ nhiều lên bề mặt điện cực hơn nên khi phân cực catot, quá trình khử chất oxi hóa đó sẽ dễ xảy ra hơn nên thế đỉnh pic dịch chuyển về phía dương hơn, tuy nhiên sự dịch chuyển thế đó không đáng kể.

Để nghiên cứu cơ chế phản ứng điện hóa trên bề mặt điện cực HMDE, nhóm nghiên cứu đã ghi đường von-ampe vòng trong các môi trường axit, trung tính, bazo (pH = 4, 7, 10) và đường von-ampe vòng phụ thuộc vào tốc độ quét từ 5 mV.s^{-1} đến 35 mV.s^{-1} . Kết quả cho thấy cường độ dòng có phụ thuộc vào môi

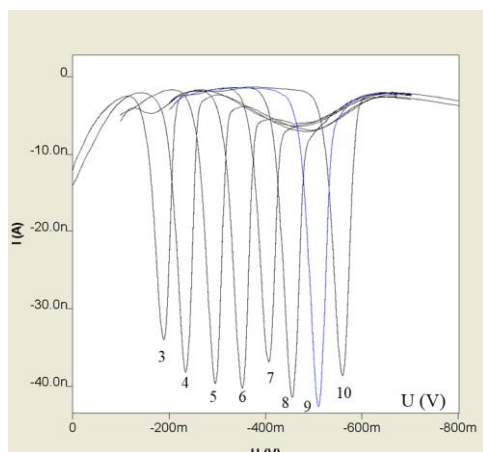
trường pH, đặc biệt khi pH tăng thế đỉnh pic dịch chuyển về thế âm hơn, chứng tỏ quá trình khử điện hóa khó xảy ra hơn.

Với kết quả đo cường độ dòng phụ thuộc vào tốc độ quét, lấy logarit giá trị cường độ dòng và tốc độ quét của phương trình $I = aV^b$ ta được phương trình thực nghiệm $\log I = 0,83 \log V + 1,58$. Hệ số góc của phương trình $b = 0,83$ ($0,5 < b < 1,0$) chứng tỏ có cả quá trình hấp phụ và quá trình khuếch tán trên bề mặt điện cực [19]. Tuy nhiên quá trình hấp phụ chiếm ưu thế hơn nên cường độ dòng tăng mạnh khi tăng thời gian hấp phụ.

3.2. Tối ưu hóa các điều kiện phân tích

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH

Qua kết quả đo đường von-ampe vòng phụ thuộc vào môi trường pH cho thấy nồng độ H^+ có tham gia vào phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực nên môi trường pH sẽ ảnh hưởng đến tín hiệu cường độ dòng và thế đỉnh pic. Điều kiện khảo sát ảnh hưởng pH: nồng độ carmoisine $3,8 \times 10^{-7} M$, thế hấp phụ $-0,2 V$, thời gian hấp phụ $15 s$, tốc độ quét $5 mV.s^{-1}$, biên độ xung $0,05 V$, pH thay đổi từ $3,0$ tới $10,0$. Kết quả đo đường von-ampe hòa tan được biểu diễn trên Hình 3.



Hình 3. Đường von-ampe hòa tan xung vi phân của carmoisine phụ thuộc vào pH (3,0 đến 10,0).

Hình 3 cho thấy, khi pH tăng từ 3,0 đến 10,0 thì cường độ dòng pic khử tăng dần và cao nhất tại pH = 9,0. Khi pH = 10,0 thì cường độ

dòng bắt đầu giảm nên pH = 9,0 được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

Mặt khác, khi pH tăng thế đỉnh pic dịch chuyển tuyến tính sang vùng thế catot theo phương trình $E_p = -0,0537pH - 0,0259$, $R^2 = 0,9993$ (hình 5). Điều này có thể giải thích, khi giá trị pH tăng, nồng độ H^+ giảm nên phản ứng điện hóa cần năng lượng thế cao hơn nên thế dịch chuyển catot.

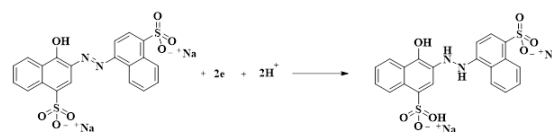
Theo phương trình Nerst thì:

$$E_p = E_0 + \frac{0,0591}{n} \log \frac{O_x^a}{R^b} - 0,0592 \frac{m}{n} pH$$

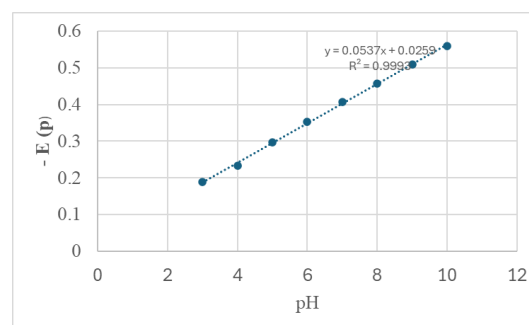
$$E_p = E_0' - 0,0592 \frac{m}{n} pH$$

Trong đó, m: số proton trao đổi, n: số điện tử trao đổi. Với số electron trao đổi bằng 2 và số proton tham gia phản ứng bằng 2 thì phương trình thực nghiệm trên phù hợp với phương trình Nerst theo lý thuyết.

Qua tham khảo tài liệu và bằng kết quả thực nghiệm, phương trình phản ứng điện hóa xảy ra trên bề mặt điện cực HMDE như Hình 4.



Hình 4. Phương trình phản ứng điện hóa của carmoisine.



Hình 5. Thế đỉnh pic phụ thuộc vào pH.

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thế hấp phụ

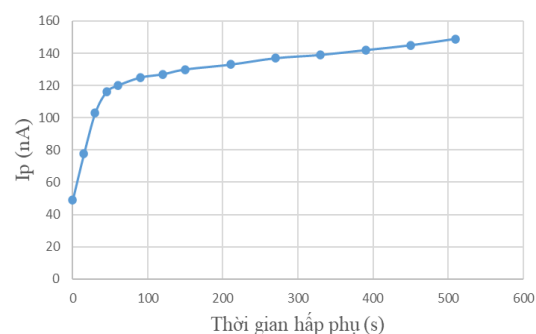
Qua nghiên cứu đặc tính hấp phụ thì carmoisine hấp phụ mạnh lên trên bề mặt điện cực HMDE, vì vậy cần khảo sát chọn thế hấp phụ phù hợp để tăng độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp. Khảo sát ảnh hưởng của thế

hấp phụ với các điều kiện: nồng độ carmoisine $7,6 \times 10^{-7}$ M, khoảng quét thế 0 V tới $-0,8$ V, biên độ xung 0,05 V, tốc độ quét 5 mV.s^{-1} , thời gian hấp phụ 15 giây, pH = 9, thay đổi thế hấp phụ từ 0 V đến $-0,4$ V. Kết quả cho thấy, khi thay đổi thế hấp phụ từ 0 V đến $-0,2$ V thì cường độ dòng thay đổi không đáng kể, tại thế hấp phụ $-0,3$ V thì cường độ dòng pic khử bắt đầu giảm và giảm mạnh tại thế $-0,4$ V. Để đảm bảo độ nhạy và độ chọn lọc, thế hấp phụ được lựa chọn là $-0,2$ V.

3.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Độ nhạy của phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ phụ thuộc vào thời gian hấp phụ. Thời gian hấp phụ phụ thuộc vào nồng độ của chất phân tích và diện tích bề mặt điện cực làm việc. Nếu lựa chọn thời gian hấp phụ lâu quá, lượng chất phân tích hấp phụ trên bề mặt điện cực lớn và đạt bão hòa bề mặt thì tín hiệu cường độ dòng không tăng, thậm chí còn giảm tín hiệu cường độ dòng đối với những hấp phụ theo cơ chế đa lớp. Vì thế, việc lựa chọn thời gian hấp phụ phù hợp với khoảng nồng độ là rất quan trọng. Trong quá trình nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ với các điều kiện nồng độ carmoisine $7,6 \times 10^{-7}$ M, pH = 9, tốc độ quét 5 mV.s^{-1} , thế hấp phụ $-0,2$ V, biên độ xung 0,05 V, khoảng quét thế từ $-0,2$ V đến $-0,8$ V, thay đổi thời gian hấp phụ từ 0 s đến 510 s. Kết quả thực nghiệm hình 6 cho thấy, khi tăng thời gian hấp phụ tăng từ 0 đến 45 s thì tín hiệu cường độ dòng pic tăng tuyến tính với thời gian. Khi thời gian hấp phụ lớn hơn 100 s thì tín hiệu cường độ dòng tăng rất chậm, gần như không thay đổi. Điều này có thể dự đoán khả năng hấp phụ của carmoisine trên điện cực HMDE là hấp phụ đơn lớp, tốc độ hấp phụ nhanh nên với mức nồng độ $n \times 10^{-7}$ M chỉ cần thời gian hấp phụ 30 s.

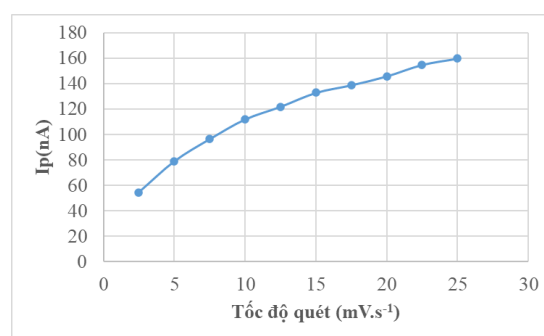
Như vậy, dựa vào các đặc tính điện hóa của carmoisine có thể khẳng định carmoisine hấp phụ đơn lớp lên bề mặt điện cực khi áp thế $-0,2$ V trong một khoảng thời gian phù hợp (giai đoạn tích lũy chất lên bề mặt điện cực), sau đó hòa tan chất phân tích trên bề mặt điện cực bằng cách phân cực catot từ $-0,2$ V đến $-0,9$ V.



Hình 6. Sự phụ thuộc cường độ dòng pic vào thời gian hấp phụ.

3.2.4. Ảnh hưởng tốc độ quét thế

Tốc độ quét thế ảnh hưởng đến tín hiệu cường độ dòng pic hòa tan của carmoisine. Theo phương trình Inkovic khi tốc độ quét thế tăng thì cường độ dòng tăng, tùy vào kỹ thuật đo sẽ ảnh hưởng đến hình dáng, độ rộng của pic. Qua kết quả khảo sát ảnh hưởng của tốc độ quét từ $2,5 \text{ mV.s}^{-1}$ đến 25 mV.s^{-1} (Hình 7) thấy rằng, khi tốc độ quét thế tăng thì tín hiệu cường độ dòng tăng. Tuy nhiên, khi tốc độ quét thế lớn hơn 10 mV.s^{-1} thì đỉnh pic nhọn, chân pic không cân đối nên độ chọn lọc không tốt. Do vậy để đảm bảo độ chọn lọc của phương pháp, tốc độ quét thế là 5 mV.s^{-1} được lựa chọn cho quy trình phân tích carmoisine.



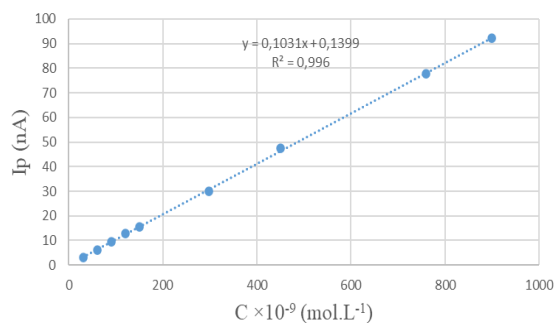
Hình 7. Sự phụ thuộc cường độ dòng pic vào tốc độ quét.

3.3. Đánh giá phương pháp phân tích

3.3.1. Khoảng tuyến tính

Với các điều kiện tối ưu xác định carmoisine là pH = 9,0; thế hấp phụ $-0,2$ V, thời gian hấp phụ 15 s, tốc độ quét 5 mV.s^{-1} ,

khoảng quét thế từ $-0,2$ V đến $-0,8$ V, đường chuẩn được đo trong khoảng nồng độ từ 30×10^{-9} M đến 900×10^{-9} M. Sự phụ thuộc cường độ dòng pic vào nồng độ carmoisine là tuyến tính theo phương trình (Hình 7): I (nA) = $0,103 \times C_x \cdot 10^{-9}$ M + $0,1399$, hệ số tương quan $R^2 = 0,996$.



Hình 8. Sự phụ thuộc cường độ dòng pic (I_p) vào nồng độ carmoisine.

3.3.2. Độ nhạy

Độ nhạy của phương pháp được đánh giá qua giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ). LOD và LOQ được xác định theo công thức $k \cdot SD/b$, trong đó $k = 3$ với LOD và $k = 10$ với LOQ, SD là độ lệch chuẩn [20]. Dựa vào đường chuẩn tính được LOD là $4,1 \times 10^{-9}$ M và LOQ là $13,6 \times 10^{-9}$ M.

3.3.3. Độ lặp lại

Độ lặp lại của phương pháp được đánh giá thông qua việc đo lặp lại 20 lần dung dịch chuẩn $3,0 \times 10^{-7}$ M và $5,0 \times 10^{-8}$ M với các điều kiện đã được tối ưu. Độ lệch chuẩn của phương pháp (RSD) là 2,2% ($n = 20$) với dung dịch $3,0 \times 10^{-7}$ M và 3,8% với dung dịch $5,0 \times 10^{-8}$ M. Độ lệch chuẩn RSD nhỏ hơn 5%, chứng tỏ phương pháp phát triển có độ lặp lại tốt, có thể ứng dụng để phân tích mẫu thực tế.

3.3.4. Độ thu hồi

Độ đúng của phương pháp được đánh giá qua độ thu hồi. Độ thu hồi của phương pháp được xác định bằng cách thêm carmoisine vào mẫu nước giải khát Ice+ hương đào không có chứa carmoisine. Chất chuẩn được thêm vào mẫu nước giải khát, tiến hành theo quy trình mục 2.4. Độ thu hồi tại các mức nồng độ 6×10^{-8} M, 2×10^{-7} M, 5×10^{-7} M dao động trong

khoảng từ 97,0% đến 101,0% chứng tỏ phương pháp có độ thu hồi tốt, có thể áp dụng cho phân tích mẫu với độ chính xác cao.

3.4. Áp dụng phân tích mẫu nước giải khát và mẫu kẹo

Quy trình xử lý mẫu theo mục 2.4 đã được khảo sát. Hàm lượng carmoisine trong mẫu được xác định bằng phương pháp thêm chuẩn và kết quả được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Kết quả phân tích hàm lượng carmoisine trong mẫu nước giải khát và mẫu kẹo

TT	Tên mẫu*	Hàm lượng carmoisine (mg.kg ⁻¹)
1	SD1	< LOD
2	SD2	<LOD
3	CT1	16,81
4	CT2	4,06
5	CB1	44,66
6	CB2	16,13

*Tên mẫu đã được mã hóa

Qua kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng carmoisine không phát hiện trong 2 mẫu nước giải khát và có phát hiện trong mẫu kẹo. Hàm lượng carmoisine trong mẫu đều nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép của Bộ Y tế (thông tư số 24/2019/TT-BYT. Theo tiêu chuẩn của Tổ chức Y tế Thế giới cùng với Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp của Liên hợp quốc, hàm lượng carmoisine cho phép tiêu thụ tối đa hàng ngày là 4 mg trên một kilogram trọng lượng cơ thể. Do vậy, nếu một người có trọng lượng 50 kg thì mức tiêu thụ carmoisine là 200 mg nên với các mẫu kẹo trên thì việc sử dụng sản phẩm là an toàn vì mỗi người hàng ngày không thể sử dụng hết được 4 kg kẹo.

4. Kết luận

Carmoisine có đặc tính oxi hóa bất thuận nghịch trên điện cực HMDE và có hấp phụ mạnh trên bề mặt điện cực. Các điều kiện xác định carmoisine trong mẫu nước giải khát và

mẫu kẹo bằng phương pháp von-ampe hòa tan hấp phụ xung vi phân đã được tối ưu và lựa chọn: pH = 9, thế hấp phụ $-0,2$ V, thời gian hấp phụ 15 s, tốc độ quét 5 mV.s^{-1} , khoảng tuyến tính từ $3,0 \times 10^{-8}$ M đến $9,0 \times 10^{-7}$ M. Phương pháp được đánh giá có độ nhạy cao với LOD là $4,1 \times 10^{-9}$ M và LOQ là $13,6 \times 10^{-9}$ M, độ chính xác cao với độ thu hồi từ 97,0% đến 101,0%, có thể áp dụng để phân tích hàm lượng carmoisine trong các mẫu thực phẩm.

Tài liệu tham khảo

- [1] Scientific Opinion on the Re-evaluation of Azorubine/Carmoisine (E 122) as a Food Additive, EFSA Journal, Vol. 7, No. 11, 2009, pp. 1- 40.
- [2] N. A. Oranusi, A. N. Mbah, Utilisation of Azo and Triphenylmethane Dyes as Sole Source of Carbon Energy and Nitrogen by Bacillus sp., African Journal of Applied Zoology and Environmental Biology, Vol. 7, No. 1. 2008, pp. 87-94.
- [3] Ministry of Health, Circular No. 24/2019/TT-BYT, August 30th, 2019, Regulations on Management and use of Food Additives, Hanoi, 2019 (in Vietnamese).
- [4] B. Aşçi. Ş. Dinç Zor, Ö. Aksu Dönmez, Development and vof HPLC Method for the Simultaneous Determination of Five Food Additives and Caffeine in Soft Drinks, International Journal of Analytical Chemistry, Vol. 2016, 2016, pp. 1-8.
- [5] M. Iammarino. A. Mentana. D. Centonze, C. Palermo. M. Mangiacotti, A. E. Chiaravalle, Simultaneous Determination of Twelve Dyes in Meat Products: Development and Validation of an Analytical Method Based on HPLC-UV-diode Array Detection, Food Chemistry, Vol. 285, 2019, pp. 1-9.
- [6] V. Gianotti. S. Angioi. F. Gosetti. E. Marengo, M. C. Gennaro, Chemometrically Assisted Development of IP-RP-HPLC and Spectrophotometric Methods for the Identification and Determination of Synthetic Dyes in Commercial Soft Drinks, Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, Vol. 28, No. 6, 2005, pp. 923-937.
- [7] N. Pourreza, M. Ghomi, Simultaneous Cloud Point Extraction and Spectrophotometric Determination of Carmoisine and Brilliant Blue FCF in Food Samples, Talanta, Vol. 84, No. 1, 2011, pp. 240-243.
- [8] Y. Özdemir, A. A. Akkan, Determination of Patent Blue V and Carmoisine in Gelatine Desserts by Derivative Spectrophotometry, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 23, No. 2, 1999, pp. 221-229.
- [9] D. Kara, Spectrophotometric Determination of Tartrazine, Riboflavine and Carmoisine in Drinks by Zero-order Spectrophotometric Method using Determinant Calculation and First Derivative Spectrophotometric Method, Asian Journal of Chemistry, Vol. 17, No. 2, 2005, pp. 743-754.
- [10] F. Ishikawa, M. Oishi, K. Kimura, A. Yasui, K. Saito, Determination of Synthetic Food Dyes in Food by Capillary Electrophoresis, Journal of the Food Hygienic Society of Japan, Vol. 45, No. 3, 2004, pp. 150-155.
- [11] R. A. Frazier, E. L. Inns, N. Dossi, J. M. Ames., H. E. Nursten, Development of a Capillary Electrophoresis Method for the Simultaneous Analysis of Artificial Sweeteners, Preservatives and Colours in Soft Drinks, Journal of Chromatography A, Vol. 876, No. 1-2, 2000, pp. 213-220.
- [12] O. I. Lipskikh, E. I. Korotkova, Y. P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil, Sensors for Voltammetric Determination of Food Azo Dyes - A Critical Review, Electrochimica Acta, Vol. 260, 2018, pp. 974-985.
- [13] K. A. Zeynali, F. Mollarasouli, Bismuth and Bismuth-Chitosan Modified Electrodes for Determination of Two Synthetic Food Colorants by Net Analyte Signal Standard Addition Method, Central European Journal of Chemistry, Vol. 12, No. 6, 2014, pp. 711-718.
- [14] M. B. HM Nezhad, SA Shahidi, Fabrication of a Nanostructure Voltammetric Sensor for Carmoisine Analysis as a Food Dye Additive, Vol. 10, No. 2, 2018, pp. 220-229.
- [15] Y. Castrillejo, R. Pardo, E. Barrado, P. S. Batanero, Determination of Food Additive Azo Dyes at an HMDE with Adsorptive Stripping Voltammetry, Electroanalysis, Vol. 2, No. 7, 1990, pp. 553-557.
- [16] B. Claux, O. Vittori, Bismuth Film Electrode as an Alternative for Mercury Electrodes: Determination of Azo Dyes and Application for Detection in Food Stuffs, Electroanalysis, Vol. 19, No. 21, 2007, pp. 2243-2246.
- [17] A. N. Chebotarev, K. V. Pliota, D. V. Snigur, Determination of Carmoisine onto Carbon Paste Electrode Modified by Silica Impregnated with

- Cetylpyridinium Chloride, *Chemistry Select*, Vol. 5, No. 12, 2020, pp. 3688-3693.
- [18] M. B. H. M. Nezhad, SA Shahidi, Fabrication of a Nanostructure Voltammetric Sensor for Carmoisine Analysis as a Food Dye Additive, *Anal. Bioanal. Electrochem*, Vol. 10, No. 2, 2018, pp. 220-229.
- [19] M. Forghani, S. W. Donne, Method Comparison for Deconvoluting Capacitive and Pseudo-Capacitive Contributions to Electrochemical Capacitor Electrode Behavior, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 3, 2018, pp. A664-A673.
- [20] J. Mocak et al., A Statistical Overview of Standard (IUPAC and ACS) and New Procedures for Determining the Limits of Detection and Quantification: Application to Voltammetric and Stripping Techniques, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 69, No. 2, 1997, pp. 297-328.
- [21] O. I. Lipskikh et al., Voltammetric Determination of Carmoisine in Soft Drinks, *Inorganic Materials*, Vol. 53, No. 14, 2017, pp. 1427-1431.