Vietnam Journal of Food Control

A Scientific Journal of National Institute for Food Control
Journal homepage: https://vjfc.nifc.gov.vn

Research Article

Synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) using microwave-assisted hydrothermal method for tyramine determination

Tran Bao Tram, Tran Ngoc Bich, Tran Tien Dat, Tran Dong Duong, Vu Duy Tung, Chu Thi Hue, Pham Gia Bach, Nguyen Thi Anh Huong, Pham Thi Ngoc Mai*

Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Hanoi, Vietnam

(Received: 01 May 2024; Revised: 21 May 2024; Accepted: 27 May 2024)

Abstract

In this study, we develop a rapid, efficient, low-cost and environmentally friendly method to synthesize nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs). With simple input materials as citric acid and urea, N-CQDs were successfully synthesized in only 5 minutes using a domestic microwave oven. Characterisation results using TEM, UV–VIS, IR and fluorescence methods have demonstrated the successful doping of N into CQDs. The obtained N-CQDs material has a particle size of less than 10 nm, and the fluorescence quantum efficiency (36.6%), which is significantly higher than that of undoped CQDs (17.2%). The N-CQDs material also exhibits an on-off fluorescence effect in the presence of Au nanoparticles (AuNPs) and in the presence of tyramine, a biological amine commonly found in food products such as cheese, fish sauce, soy sauce, kimchi, etc. The fluorescence recovery of N-CQDs/AuNPs is linearly proportional to the tyramine concentration in the range from 0.02 ppm to 1 ppm, showing the possibility of using this material to detect and quantify tyramine in food samples.

Keywords: *Tyramine, N-CQDs, AuNPs, on-off fluorescence.*

* *Corresponding author: Pham Thi Ngoc Mai (E-mail: m.t.n.pham@gmail.com)*
Doi: https://doi.org/10.47866/2615-9252/vjfc.4347
Copyright © 2024 The author(s). This article is licensed under CC BY-NC 4.0

Tổng hợp chấm lượng tử carbon pha tạp nitơ (N-CQDs) bằng phương pháp thuỷ nhiệt hỗ trợ vi sóng định hướng ứng dụng trong phân tích tyramin

Trần Bảo Trâm, Trần Ngọc Bích, Trần Tiến Đạt, Trần Đông Dương, Vũ Duy Tùng, Chu Thị Huệ, Phạm Gia Bách, Nguyễn Thị Ánh Hường, Phạm Thị Ngọc Mai

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam

Tóm tắt

Trong nghiên cứu này, chúng tôi phát triển một phương pháp nhanh, hiệu quả, chi phí thấp và thân thiện với môi trường để tổng hợp chấm lượng tử carbon pha tạp nitơ (N-CQDs). Với nguyên liệu đầu vào đơn giản là acid citric và ure, quy trình đã tổng hợp thành công N-CQDs chỉ trong 5 phút sử dụng lò vi sóng dân dụng. Các kết quả khảo sát đặc trưng bằng các phương pháp TEM, UV–VIS, IR và huỳnh quang đã chứng minh được sự pha tạp thành công N vào CQDs. Vật liệu N-CQDs thu được có kích thước hạt dưới 10 nm, hiệu suất lượng tử huỳnh quang (36,6%) cao hơn đáng kể so với hiệu suất lượng tử của CQDs không pha tạp (17,2%). Vật liệu N-CQDs cũng thể hiện hiệu ứng tắt-bật huỳnh quang khi có mặt hạt nano Au (AuNPs) và khi có mặt tyramin, một amin sinh học thường gặp trong các sản phẩm như phomai, nước mắm, nước tương, kim chi, v.v. Độ hồi phục huỳnh quang của N-CQDs/AuNPs tỉ lệ tuyến tính với nồng độ tyramin trong khoảng từ 0,02 ppm đến 1 ppm, cho thấy khả năng có thể sử dụng vật liệu này để phát hiện và định lượng tyramin trong các mẫu thực phẩm.

Từ khóa: *Tyramin, N-CQDs, AuNPs, tắt-bật huỳnh quang.*

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

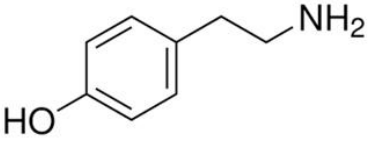
Chấm lượng tử carbon (CQDs, C-dot hoặc CDs) là một loại vật liệu nano carbon mới có kích thước dưới 10 nm. CQDs lần đầu tiên thu được trong quá trình tinh chế ống nano cacbon đơn vách bằng điện di vào năm 2004. CQDs có khả năng hòa tan trong nước và phát quang mạnh, so với các chấm lượng tử bán dẫn truyền thống và thuốc nhuộm hữu cơ, CQDs vượt trội về khả năng hòa tan (trong nước) cao, trơ về mặt hóa học, dễ dàng biến tính bề mặt. Bên cạnh đó độ dẫn điện tốt, độc tính thấp, thân thiện với môi trường và đặc biệt là đặc tính phát xạ huỳnh quang mạnh cho phép CQDs được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như y sinh, quang điện tử, cảm biến và xúc tác [1].

Để cải thiện hơn nữa các tính chất độc đáo của CQDs và tăng cường khả năng liên kết hoá học, CQDs thường được pha tạp với các dị tố như N, S, P, Cl, v.v [2, 3]. Trong các nguyên tố này, N được xem là hiệu quả nhất trong việc tăng cường hiệu ứng phát quang và thay đổi các tính chất điện tử, nhờ cặp electron tự do trong nguyên tử N và sự tạo thành các vị trí defect (khuyết tật) trong cấu trúc của CQDs. Sự hình thành các nhóm amin -NH_2 trên

bề mặt CQDs giúp tăng cường độ tan trong nước và khả năng tương tác với một số nhóm chức đặc trưng của các chất hữu cơ [4].

Chấm lượng tử carbon pha tạp Nitơ (N-CQDs) thường được tổng hợp từ các nguồn chứa carbon và nitơ bằng các phương pháp như phương pháp điện hoá, nhiệt phân, thuỷ phân, v.v [5]. Tuy nhiên, các phương pháp này có nhược điểm là cần nhiệt độ cao, thời gian tổng hợp dài, đôi khi còn cần sử dụng dung môi hữu cơ độc hại. Phương pháp thuỷ nhiệt hỗ trợ bằng vi sóng cho phép tổng hợp CQDs trong một thời gian rất ngắn (khoảng vài phút), chỉ sử dụng nước, nhờ đó tiết kiệm năng lượng và không toả nhiều nhiệt lượng ra môi trường. So với nung nóng truyền thống, vi sóng giúp đẩy nhanh động học phản ứng và rút ngắn thời gian phản ứng bằng cách cung cấp năng lượng trực tiếp đến các chất phản ứng. Đây là một kĩ thuật chi phí thấp, an toàn với môi trường và rất hiệu quả để tổng hợp CQDs chỉ với lò vi sóng dân dụng mà không cần sử dụng đến lò nung, lò thuỷ nhiệt, hay bình phản ứng nhiệt độ cao như trong các nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano trước đây [6, 7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp thuỷ nhiệt hỗ trợ vi sóng như một kĩ thuật xanh và hiệu quả để tổng hợp chấm lượng tử carbon pha tạp nitơ (N-CQDs) từ nguồn carbon là acid citric và nguồn nitơ là ure. N-CQDs thu được có khả năng phát quang mạnh, tan tốt trong nước, có thể ứng dụng làm vật liệu cảm biến huỳnh quang xác định các hợp chất hữu cơ. Tyramin (Hình 1) là một trong các amin sinh học được sinh ra do quá trình phân huỷ acid amin tyrosin. Tyramin thường gặp trong các sản phẩm lên men, hun khói như nước mắm, nước tương, phomat và được xem là một chỉ thị về chất lượng của các thực phẩm này. Hàm lượng quá cao của tyramin trong thực phẩm sẽ gây nên các ảnh hưởng xấu cho sức khoẻ thể hiện qua các triệu chứng như đau đầu, tăng, huyết áp, đi ngoài, nôn mửa, v.v [8, 9]. Chúng tôi sẽ thử nghiệm khả năng định lượng tyramin sử dụng tổ hợp N-CQDs và hạt nano Au (N-CQDs/AuNPs) bằng phương pháp huỳnh quang, làm tiền đề cho các nghiên cứu tiếp theo về xác định và đánh giá hàm lượng tyramin trong các loại mẫu thực phẩm khác nhau.



Hình 1. Công thức cấu tạo của tyramin

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất

Các hóa chất tinh khiết phân tích: acid citric monohydrate ($C_6H_8O_7.H_2O$; 99,5%; Fisher ChemicalTM), urea (CH_4N_2O; 99,5%; Fisher ChemicalTM), acid chloroauric ($HAuCl_4$ 99%; 30 wt.% HCl; Sigma-Aldrich, USA), natri clorua (NaCl; 99,5%; Xilong, China), natri hydroxit (NaOH; >96%; Xilong, China), tyramin (98%, Sigma-Aldrich, USA).

2.2. Thiết bị

Phép đo phổ huỳnh quang được thực hiện trên máy huỳnh quang F-4700 (Hitachi), với bước sóng kích thích là 360 nm và phổ phát xạ được ghi trong khoảng từ 380 – 600 nm. Phổ

hấp thụ phân tử UV–Vis được ghi trên thiết bị quang phổ UV-1601 (Shimadzu). Các phép đo phân tích hình thái, cấu trúc, thành phần hóa học được thực hiện trên thiết bị hồng ngoại FTIR-1S (Shimadzu), hiển vi điện tử truyền qua JEM 1010 (TEM, JEOL), hiển vi điện tử quét JSM-IT200 (SEM, JEOL) cùng phổ tán xạ năng lượng X-Ray (EDS), và thiết bị đo nhiễu xạ X-ray D8 Advance (XRD, Bruker) sử dụng nguồn kích thích Cu Kα tại λ = 1,54 Å. Quy trình tổng hợp vật liệu sử dụng lò vi sóng Toshiba MW3-MM25PE(BK) 25 L 800 W.

2.3. Qui trình tổng hợp CQDs, N-CQDs, N-CQDs/AuNPs

Tổng hợp vật liệu N-CQDs: Trộn đều acid citric (0,77 g, 4 mmol) và urea (0,012 g, 0,2 mmol) đến khi thu được hỗn hợp bột đồng nhất, thêm 5 mL nước cất. Cho hỗn hợp vào lò vi sóng trong 5 phút công suất 600 watts đến khi tạo thành hỗn hợp màu cam đậm. Để nguội sản phẩm đến nhiệt độ phòng. Rung siêu âm trong 10 mL nước cất trong 15 phút để phân tán đều N-CQDs tạo thành. Ly tâm sau đó lọc để loại bỏ phần không tan. Bảo quản N-CQDS thu được trong tủ lạnh ở 4°C.

Tổng hợp vật liệu CQDs: Quy trình tổng hợp tương tự N-CQDs, tuy nhiên chỉ sử dụng tiền chất acid citric và không có mặt urea.

Tổng hợp vật liệu N-CQDs/AuNPs: Thêm 260 μL $HAuCl_4$ (10 mM) vào 5 mL dung dịch N-CQDs (10 mg/L), ủ dung dịch trong 50 phút để N-CQDs khử $HAuCl_4$ từ Au^{3+} thành Au^0. Sản phẩm cuối cùng thu được là dung dịch có màu hồng thẫm chứa tổ hợp N-CQDs/AuNPs.

2.4. Xác định tyramin bằng phương pháp huỳnh quang sử dụng tổ hợp N-CQDs/AuNPs

2.4.1. Nguyên tắc xác định tyramin

Dung dịch N-CQDs thể hiện cường độ phát xạ mạnh tại bước sóng 450 nm khi được kích thích tại bước sóng 360 nm. Khi thêm muối $HAuCl_4$ vào dung dịch N-CQDs, các hạt nano vàng (AuNPs) sẽ được hình thành do các nhóm chức bề mặt của N-CQDs có khả năng khử Au (III), sự tạo thành AuNPs có thể được xác nhận thông qua phổ hấp thụ UV-Vis của hỗn hợp với pic hấp thụ đặc trưng của AuNPs tại bước sóng 520 nm. Sau phản ứng giữa N-CQDs và $HAuCl_4$, các hạt N-CQDs sẽ liên kết với AuNPs thông qua tương tác tĩnh điện với vai trò bền hóa bề mặt AuNPs. Cường độ phát xạ huỳnh quang của hỗn hợp N-CQDs/AuNPs giảm đi rõ rệt so với dung dịch N-CQDs do xảy ra hiện tượng dập tắt huỳnh quang thông qua hiệu ứng FRET với N-CQDs là donor và AuNPs là acceptor. Khi thêm tyramin vào hỗn hợp N-CQDs/AuNPs, khả năng hấp phụ của tyramin lên AuNPs đã làm phân tán các hạt N-CQDs trong dung dịch. Từ đó, các hạt AuNPs bị giảm điện tích âm nên tương tác đẩy tĩnh điện giữa chúng sẽ giảm, xảy ra hiện tượng co cụm AuNPs làm màu dung dịch chuyển từ đỏ sang xanh lam. Đồng thời, cường độ phát xạ huỳnh quang của N-CQDs được hồi phục. Độ hồi phục huỳnh quang khi có mặt chất phân tích là tyramin được ghi lại như tín hiệu phân tích của phương pháp.

Thiết lập mối quan hệ giữa độ hồi phục huỳnh quang ($F-F_0$) ở bước sóng 450 nm với nồng độ tyramin, trong đó F và F_0 lần lượt là tín hiệu huỳnh quang khi có và không có tyramin, để làm cơ sở định lượng tyramin bằng phương pháp huỳnh quang.

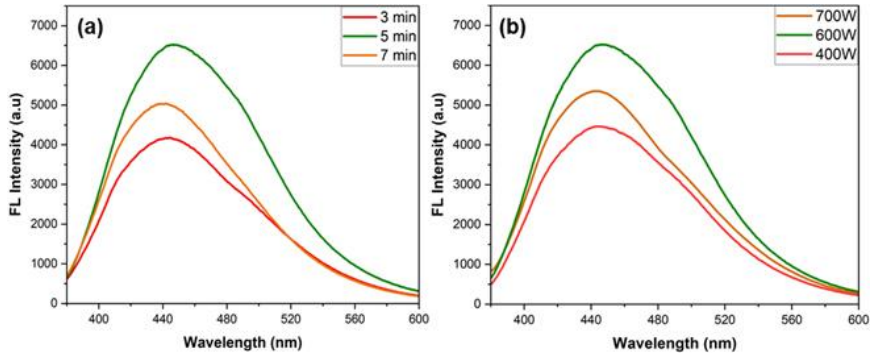
2.4.2. Quy trình xác định tyramin

Lấy 5 mL dung dịch N-CQDs/AuNPs tổng hợp được, thêm 25 μL dung dịch $CuSO_4$ 0,01 M, sau đó thêm tyramin và ủ trong 10 phút. Đo phổ huỳnh quang của dung dịch trên máy quang phổ huỳnh quang với các điều kiện đo: bước sóng kích thích λ = 360 nm; phổ phát xạ được quét trong vùng bước sóng từ 380 - 600 nm.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tối ưu quy trình tổng hợp

Để tối ưu quy trình tổng hợp N-CQDs sử dụng lò vi sóng, tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng bao gồm thời gian vi sóng và công suất vi sóng. Thời gian vi sóng được khảo sát ở 3 mức là 3, 5, 7 phút tại công suất vi sóng là 500 W. Kết quả cho thấy với thời gian vi sóng là 5 phút, cường độ huỳnh quang của vật liệu thu được là cao nhất (Hình 2a). Tương tự, khi thay đổi công suất vi sóng từ 400 đến 700 W (Hình 2b), thời gian 5 phút, cường độ huỳnh quang của vật liệu đạt cao nhất tại công suất vi sóng là 600 W. Như vậy điều kiện tối ưu để tổng hợp N-CQDs từ acid citric và ure là nhiệt phân trong vòng 5 phút, tại công suất vi sóng 600 W.



Hình 2. *(a): Ảnh hưởng của thời gian lò vi sóng, (b): Ảnh hưởng của công suất vi sóng.*

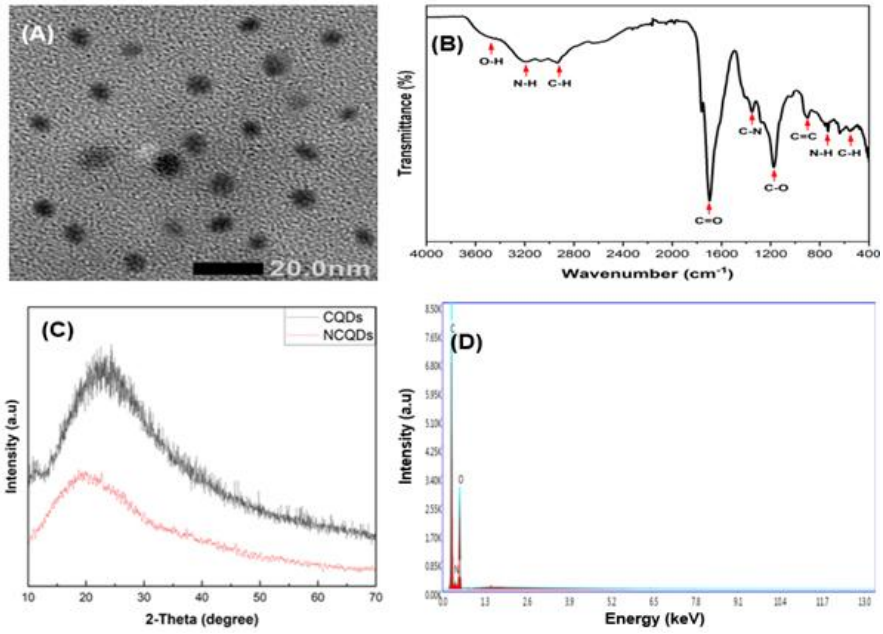
3.2. Khảo sát đặc trưng cấu trúc của N-CQDs

Tiến hành khảo sát các đặc trưng cấu trúc của vật liệu N-CQDs tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt hỗ trợ vi sóng tại các điều kiện tối ưu bao gồm: thời gian thuỷ nhiệt 5 phút, công suất vi sóng 600 W.

Trên Hình 3 là ảnh hiển vi điện tử truyền qua của N-CQDs. Các hạt thu được có hình cầu với đường kính khoảng từ 5 - 8 nm, cho thấy việc đã tổng hợp thành công vật liệu có kích thước chấm lượng tử chỉ bằng 1 quy trình đơn giản với thời gian rất ngắn là 5 phút.

Để chứng minh sự pha tạp của N vào N-CQDs cũng như hiểu rõ hơn sự hình thành các nhóm chức trên bề mặt vật liệu, ghi phổ hồng ngoại FT-IR của dung dịch N-CQDs thu được. Trên phổ hồng ngoại FT-IR của N-CQDs (Hình 3b) cho thấy có sự xuất hiện của các dao động tại 3445 cm^{-1}, tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm O-H hình thành do sự oxi hoá trên bề mặt C. Bên cạnh đó các đỉnh tại 3176 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn của nhóm N-H; 2935 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn của liên kết C-H; 1697 cm^{-1} tương ứng với dao động của -C=O; 1351 cm^{-1} và 1174 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn của

liên kết C-N (amin thơm); 732 cm^{-1}, 635 cm^{-1} tương ứng với các liên kết N-H và C-H. Sự có mặt của các nhóm chức chứa N đã chứng minh được sự pha tạp thành công N vào N-CQDs bằng cách nhiệt phân đồng thời ure và acid citric với sự hỗ trợ của vi sóng. Các nhóm chức chứa N hình thành trên bề mặt N-CQDs cũng là nguyên nhân giúp tăng độ tan và khả năng tương tác với các chất hợp chất hữu cơ của N-CQDs.



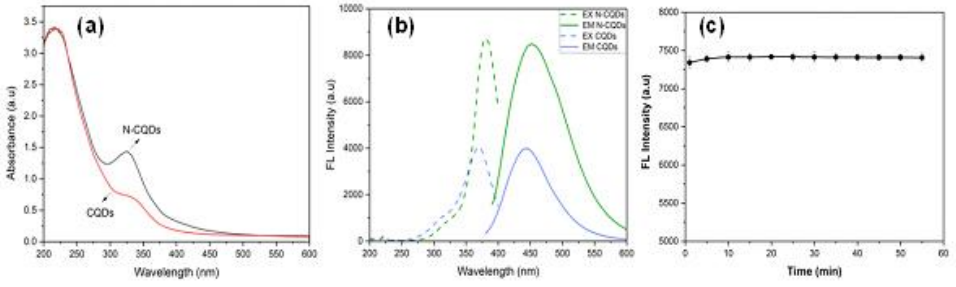
Hình 3. *Phân tích đặc trưng vật liệu N-CQDs. (A) Ảnh chụp hiển vi điện tử quét, (B) Phổ hồng ngoại, (C) Giản đồ nhiễu xạ tia X, (D) Giản đồ tán xạ năng lượng tia X EDS.*

Giản đồ XRD của N-CQDs cho một peak rộng ở giá trị 2Θ = 20° (Hình 3c), tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (002) của carbon, cho thấy đã có sự sắp xếp của các nguyên tử carbon theo cấu trúc graphit tạo nên lõi của N-CQDs. Không có sự khác biệt đáng kể giữa giản đồ XRD của N-CQDs và CQDs cho thấy ở hàm lượng pha tạp này chưa tạo nên sự thay đổi đáng kể về khoảng cách mạng.

Thành phần hóa học của vật liệu được đánh giá qua phép đo EDS (Hình 3d). Kết quả cho thấy vật liệu N-CQDs chứa 3 nguyên tố C, N và O với hàm lượng carbon (64%), oxy (29%) và nitơ (5%), một lần nữa khẳng định việc đã đưa dị tố N thành công vào N-CQDs. Kết quả này cùng với kết quả FTIR và XRD cho thấy cấu trúc của N-CQDs bao gồm lõi C sắp xếp theo cấu trúc graphit, với lớp vỏ bị chức năng hóa chứa các nhóm chức COOH, OH,.v.v và các nhóm chức chứa dị nguyên tố như -NH, C-N,.v.v.

3.3. Khảo sát các tính chất quang học của N-CQDs

Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis (Hình 4a) của N-CQDs cho 2 đỉnh đặc trưng ở 215 nm và 320 nm tương ứng với chuyển mức điện tử π- π* của nối đôi C=C của vòng thơm trong lõi carbon và chuyển mức điện tử n- π* transitions của các nhóm -COOH/-NH_2 trên bề mặt của N-CQDs [10, 11]. Khi so sánh với CQDs tổng hợp từ tiền chất acid citric, sự pha tạp dị tố N đã làm mức chuyển điện tử n- π* transitions tại bước sóng 320 nm trở nên rõ rệt hơn thông qua sự có mặt của các nhóm chức amin, amid.



Hình 4. *(a) Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis; (b) Phổ kích thích (EX) và phát xạ huỳnh quang (EM) của dung dịch N-CQDs; (c) Độ bền huỳnh quang của N-CQDs khi chiếu đèn UV trong 60 phút.*

Phổ kích thích và phổ phát xạ huỳnh quang của vật liệu N-CQDs (Hình 4b) cho 2 đỉnh tương ứng ở bước sóng 365 và 450 nm. Khi được kích thích ở bước sóng 360 nm, vật liệu N-CQDs phát huỳnh quang mạnh màu xanh lá cây. Có thể nhận thấy N-CQDs có khả năng phát huỳnh quang vượt trội hơn so với CQDs; đồng thời, bước sóng phát xạ của N-CQDs và CQDs lần lượt là 451 nm và 443 nm chứng tỏ đã có sự dịch chuyển về phía bước sóng dài (red-shift) khi pha tạp dị tố N. Hiện tượng này có thể giải thích thông qua sự thay đổi dải năng lượng vùng cấm khi có mặt các nhóm chức amin, amit chức năng hóa trên bề mặt N-CQDs [12].

Tính chất phát huỳnh quang của CQDs được cho là do tổng hợp của nhiều yếu tố, bao gồm hiệu ứng nén lượng tử đặc trưng của các chấm lượng tử, liên hợp các nối đôi vòng thơm của cấu trúc graphit trong CQDs và các khuyết tật bề mặt [13]. Việc pha tạp N và thụ động hoá bề mặt của N dẫn đến việc ổn định các khuyết tật bề mặt, tạo điều kiện cho cặp điện tử/lỗ trống dễ dàng tái hợp và nhờ đó tăng hiệu suất lượng tử của vật liệu. Sử dụng quinine sulfate làm chất chuẩn so sánh, xác định được giá trị hiệu suất lượng tử (QY) của vật liệu N-CQDs là 36,6%, cao hơn nhiều so với CQDs không pha tạp là 17,2% [14]. Đáng chú ý là vật liệu N-CQDs tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt sử dụng lò vi sóng có hiệu suất lượng tử cao hơn đáng kể so với vật liệu N-CQDs tổng hợp bằng phương pháp nhiệt phân trong 18 giờ tại 180°C (20,8%) (Bảng 1).

Bảng 1. *So sánh phương pháp tổng hợp N-CQDs sử dụng vi sóng và nhiệt phân*

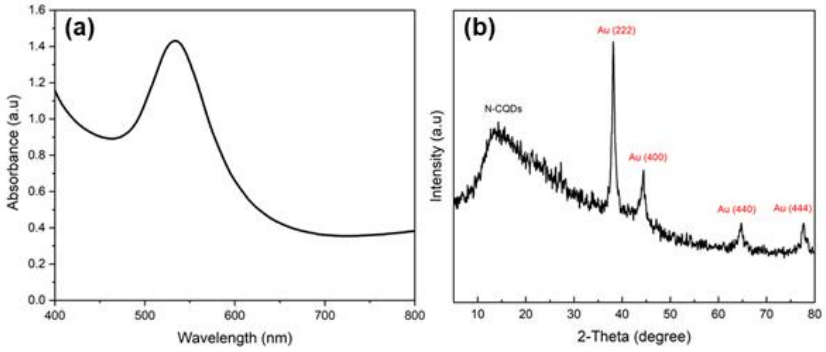
	Phương pháp nhiệt phân	**Phương pháp vi sóng**
Nguyên liệu	Acid citric, urea	Acid citric, urea
Thời gian	18 giờ	5 phút
Điều kiện	180°C	600 W
Hiệu suất lượng tử (%)	20,8	36,6

Độ bền của N-CQDS được khảo sát bằng cách chiếu đèn UV Xenon 150 W liên tục trong 60 phút với bước sóng kích thích tại 360 nm vào cuvet thạch anh chứa dung dịch khảo sát, khoảng cách từ cuvet đến đèn là 8 cm. Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang chỉ giảm khoảng 0,2% sau khi chiếu đèn 60 phút (Hình 4c). Dung dịch N-CQDs bền trong 1 tháng nếu được lưu trữ tại 4°C, không có dấu hiệu đục hay kết tủa.

Như vậy, các kết quả khảo sát trên đây cho thấy dung dịch N-CQDs có độ bền tốt, có khả năng phát huỳnh quang rất mạnh, phù hợp để ứng dụng làm cảm biến huỳnh quang trong phân tích thực phẩm. Tiếp theo, tiến hành nghiên cứu khả năng ứng dụng vật liệu N-CQDs kết hợp với hạt nano Au dựa trên hiệu ứng tắt bật huỳnh quang để phát hiện và xác định tyramin.

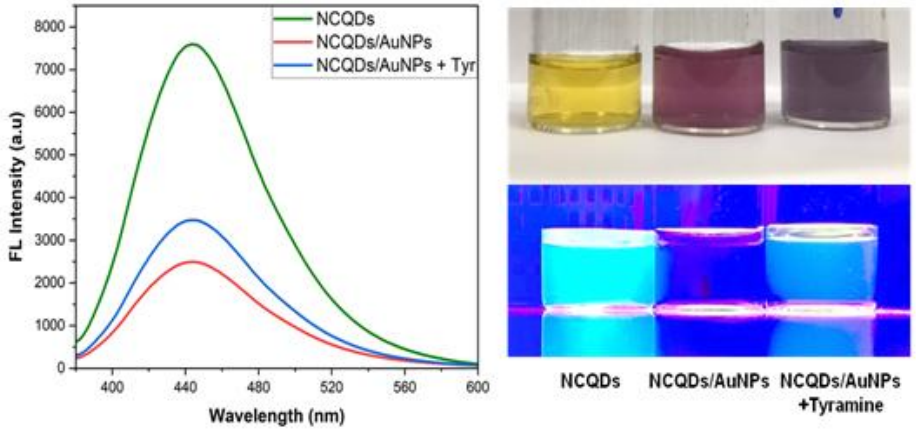
3.4. Khảo sát khả năng ứng dụng trong phân tích tyramin

Khi N-CQDs được thêm vào dung dịch muối vàng $HAuCl_4$, N-CQDs khử Au^{3+} thành AuNPs, đồng thời N-CQDs cũng được hấp phụ trên bề mặt của AuNPs thông qua các tương tác tĩnh điện tạo thành 1 lớp vỏ bảo vệ các hạt AuNPs khỏi sự keo tụ. Sau khi thêm N-CQDs vào dung dịch $HAuCl_4$, dung dịch chuyển từ màu vàng nhạt sang màu đỏ thẫm (Hình 5) tương ứng với sự hình thành của các hạt AuNPs có kích thước trong khoảng từ 20-30 nm [15]. Trên phổ hấp thụ phân tử UV-Vis của vật liệu N-CQDs/AuNPs (Hình 5) xuất hiện một hấp thụ cực đại tại 520 nm, tương ứng với bước sóng hấp thụ đặc trưng của các hạt AuNPs kích thước 20-30 nm [16, 17]. Ngoài ra, trên giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu N-CQDs/AuNPs bên cạnh quầng nhiễu xạ xung quanh giá trị $2\theta = 200$ được xác nhận là của N-CQDs, cũng xuất hiện các pic nhiễu xạ tại giá trị $2\theta = 380; 430; 650; 770$ tương ứng với các mặt phẳng mạng tinh thể của kim loại Au, một lần nữa chứng minh sự có mặt của AuNPs trong tổ hợp vật liệu N-CQDs/AuNPs.



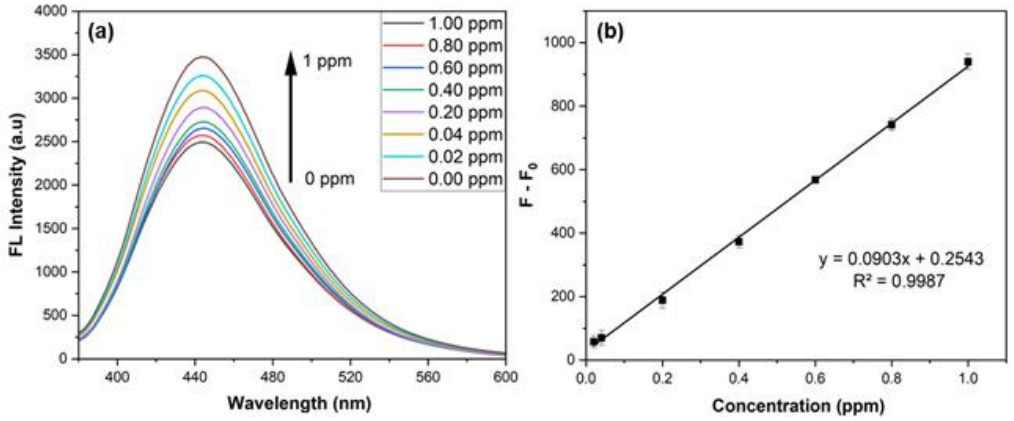
Hình 5. *Sự hình thành vật liệu N-CQDs/AuNPs. (a) Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch N-CQDs/AuNPs; (b) Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu N-CQDs/AuNPs*

Do có sự truyền năng lượng giữa N-CQDs và AuNPs, phát xạ huỳnh quang của N-CQDs được các hạt AuNPs dập tắt thông qua hiệu ứng truyền năng lượng cộng hưởng huỳnh quang (FRET), tương ứng với trạng thái "tắt". Khi tyramin được thêm vào dung dịch N-CQDs/AuNPs, tyramin liên kết thông qua liên kết Au với nhóm -NH trong phân tử tyramin, giải phóng N-CQDs ra khỏi tổ hợp và ức chế hiệu ứng FRET giữa N-CQDs và AuNPs. Đồng thời, muối điện ly có tác dụng làm co lớp điện kép trên bề mặt của AuNPs, do đó sẽ tăng cường tương tác tĩnh điện giữa AuNPs và tyramin [18]. Trong nghiên cứu này, muối $CuSO_4$ được sử dụng trong các khảo sát định lượng tyramin. Nhờ vậy, phát xạ huỳnh quang của N-CQDs được hồi phục và chuyển sang trạng thái "bật". Điều này có thể được quan sát rõ trên phổ huỳnh quang của các dung dịch N-CQDs; N-CQDs/AuNPs và N-CQDs/AuNPs/tyramin (Hình 6).



Hình 6. *Hiệu ứng dập huỳnh quang của N-CQDs khi có nano Au và hồi phục huỳnh quang khi có mặt tyramin ở nồng độ 0,5 ppm*

Để đánh giá khả năng sử dụng tổ hợp N-CQDs/Au vào phân tích và phát hiện tyramin, trước hết tiến hành ghi phổ huỳnh quang của các dung dịch N-CQDs/Au khi có mặt tyramin ở các nồng độ khác nhau từ 0,02 ppm đến 10 ppm theo quy trình đã cho trong mục 2.4.2. Kết quả cho thấy độ hồi phục huỳnh quang (F-F_0), trong đó F_0 là cường độ huỳnh quang của dung dịch N-CQDs/AuNPs và F là cường độ huỳnh quang của dung dịch khi thêm tyramin, tăng tuyến tính theo nồng độ của tyramin trong khoảng từ 0,02 ppm đến 1 ppm (Hình 7a). Xây dựng đường chuẩn trong khoảng nồng độ này thu được phương trình: (F_0-F) = 0,0903 × $C_{tyramin}$ (ppm) + 0,2543; hệ số tương quan cao R^2 = 0,9987 (Hình 7b).



Hình 7. *(a) Phổ huỳnh quang của N-CQDs/AuNPs với các nồng độ tyramin khác nhau từ 0 đến 1 ppm. (b) Đường chuẩn xác định tyramin bằng phương pháp huỳnh quang sử dụng dung dịch N-CQDs/AuNPs*

Trong nghiên cứu này, độ chụm (precision) được đánh giá thông qua độ lặp lại (repeatability) với quy trình đo lặp các mẫu khác nhau nội trong một ngày được thực hiện bởi một phân tích viên và cùng trang thiết bị (ISO 3534-2). Khảo sát độ chụm đã được xây dựng dựa trên kết quả đo lặp 7 lần dung dịch tyramin ở 3 mức nồng độ 0,04 ppm; 0,4 ppm và 0,8ppm. Kết quả thu được với các mức nồng độ trên cho giá trị độ lệch chuẩn tương đối

(% RSD) lần lượt là 2,8%; 1,6% và 2,4% đáp ứng yêu cầu của Hiệp hội các nhà phân tích (AOAC) [19]. Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua độ lệch của đường chuẩn, tại 3 mức nồng độ trên, độ lệch đường chuẩn đạt từ 2,3% - 3,1%, đáp ứng yêu cầu của AOAC [19].

LOD và LOQ được xác định dựa theo công thức LOD = $3S_y/b$ và LOQ = $10S_y/b$ với S_y là sai số tín hiệu mẫu blank. Kết quả thu được giá trị LOD là 6 ppb; LOQ là 18 ppb. Giá trị LOD thu được của phương pháp thấp hơn và tương đương so với một số nghiên cứu khác (Bảng 2). Tuy nhiên để đạt được độ nhạy cao, phương pháp HPLC-UV đòi hỏi phải dẫn xuất hoá trước cột do tyramin hấp thụ quang yếu, phương pháp sắc kí khí GC/MS phải kết hợp với vi chiết lỏng lỏng còn phương pháp điện di mao quản phải kết hợp với kĩ thuật bơm mẫu khuếch đại trường để làm giàu mẫu.

Bảng 2. *LOD của một số phương pháp xác định tyramin.*

Phương pháp	**LOD (ppb)**	**TLTK**
Điện hoá, sử dụng màng MIP	20.000	[20]
Huỳnh quang, sử dụng MIPs/UCNP	200	[21]
HPLC – UV, dẫn xuất hoá trước cột	0,6	[22]
HPLC-UV	20	[23]
GC -MS kết hợp vi chiết lỏng lỏng	2,1	[24]
Điện di mao quản, sử dụng kĩ thuật bơm mẫu khuếch đại trường để làm giàu mẫu	2	[25]
Điện hóa, sử dụng điện cực MOF-sợi carbon	7	[26]
Điện hoá, sử dụng điện cực perlite-MIP	3	[27]
Điện hoá, sử dụng điện cực biến tính với sợi carbon, chitosan và nano Au	12	[8]
Phương pháp huỳnh quang sử dụng CQDs/AuNPs	**6**	**Nghiên cứu này**

Dựa trên các kết quả khảo sát đã thực hiện, có thể thấy vật liệu N-CQDs tổng hợp bằng phương pháp thuỷ nhiệt sử dụng lò vi sóng có khả năng ứng dụng để phân tích tyramin bằng phương pháp huỳnh quang với độ nhạy, độ chính xác phù hợp và đạt yêu cầu theo AOAC

4. KẾT LUẬN

Vật liệu CQDs pha tạp N đã được tổng hợp thành công bằng một quy trình nhanh chỉ trong 5 phút, đơn giản không yêu cầu dung môi thiết bị phức tạp mà chỉ cần sử dụng lò vi sóng dân dụng. Các kết quả khảo sát đặc trưng bằng các phương pháp TEM, EDS, UV–VIS, IR cho thấy vật liệu có cấu trúc lõi graphit và lớp vỏ bao gồm các nhóm chức như -COOH, OH, -NH. Các nhóm chức trên bề mặt này đã giúp cho vật liệu có khả năng tan trong nước tốt cũng như khả năng tương tác tốt với các chất hữu cơ. Đặc biệt, bằng việc pha tạp N vào CQDs, hiệu suất lượng tử của vật liệu tăng lên đáng kể (36,6%) so với CQDs không pha tạp (17,2%). Khả năng phát quang mạnh của N-CQDs hứa hẹn khả năng sử dụng vật liệu làm cảm biến huỳnh quang cho các chất hữu cơ có khả năng dập hoặc tăng cường huỳnh quang của CQDs. Vật liệu N-CQDs đã được thử nghiệm khả năng ứng dụng trong cảm biến huỳnh

quang phát hiện và định lượng tyramin, một amin sinh học hay gặp trong các thực phẩm như pho mát, nước mắm, nước tương, kim chi, bia, v.v. Dựa trên hiệu ứng tắt bật huỳnh quang của tổ hợp N-CQDs/AuNPs, có thể xác định tyramin trong khoảng nồng độ từ 0,02 ppm đến 1 ppm. Các nghiên cứu tiếp theo cần được tiến hành để phát triển phương pháp ứng dụng cho xác định tyramin cho các mẫu thực phẩm, cũng như mở rộng để xác định các đối tượng phân tích khác.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tiến hành trong khuôn khổ đề tài QG.23.75 của Đại học quốc gia Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. S. N. Baker, G. A. Baker, "Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights," Angewandte Chemie International Edition, vol. 49, no. 38, pp. 6726-6744, 2010.

[2]. G. Magdy, S. Ebrahim, F. Belal, R. A. El-Domany, A. M. Abdel-Megied, "Sulfur and nitrogen co-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for the determination of some pharmaceutically-important nitro compounds," *Scientific Reports*, vol. 13, pp. 5502, 2023.

[3]. F. Du, Z. Cheng, W. Tan, L. Sun, G. Ruan, "Development of sulfur doped carbon quantum dots for highly selective and sensitive fluorescent detection of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in oral ferrous gluconate samples," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 226, pp. 117602, 2020.

[4]. Kiem Giap Nguyen, I.A. Baragau, R. Gromicova, A. Nicolaev, S. A. J. Thomson, et al., "Investigating the effect of N-doping on carbon quantum dots structure, optical properties and metal ion screening," *Scientific Reports*, vol. 12, pp. 13806, 202.

[5]. P. Kumar, S. Dua, R. Kaur, M. Kumar, G. Bhatt , "A review on advancements in carbon quantum dots and their application in photovoltaics," *Royal Society of Chemistry Advances*, vol. 12, pp. 4714-4759, 2022.

[6]. N. A. Qandeel, R. El-Shaheny, A. A. El-Masry, M. Eid, M. A. Moustafa, "Valorization of cantaloupe waste for green microwave-driven synthesis of N-self doped CQDs as a fluorescence sensor for nizatidine in urine and pharmaceuticals. A step ahead for circular economy practice," *Microchemical Journal*, vol. 199, pp. 110047, 2024.

[7]. Xuan Dung Mai, Tran Thi Kim Chi, Truong Chung Nguyen, Van Thao Ta, “Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots,” *Materials Letters*, vol. 268, pp. 127595, 2020.

[8]. P. E. Erden, C. K. Selvi, E. Kılıç, "A novel tyramine biosensor based on carbon nanofibers, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and gold nanoparticles," *Microchemical Journal*, vol. 170, pp. 106729, 2021.

[10]. P. Wu, W. Li, Q. Wu, Y. Liu, S. Liu, "Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots from microcrystalline cellulose for the detection of Fe^{3+} ions in an acidic environment," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 44144-44153, 2017.

[11]. Mai Xuan Dung, Le Quang Trung, Nguyen Thi Lan Anh, Nguyen Thi Phuong, Le Thi Phuong, La Viet Hong, "Photosynthesis of Silver Nanoparticle – Carbon Quantum Dots Nanocomposites," *Materia Science Research India*, vol.16, pp.118-124, 2019.

[12]. C. Li, Y. Wang, X. Zhang, X. Guo, X. Kang, L. Du, Y. Liu, "Red fluorescent carbon dots with phenylboronic acid tags for quick detection of Fe (III) in PC12 cells," *Journal of colloid and interface science*, vol. 526, pp. 487–496, 2018.

[13]. M. J. Molaei, "Principles, mechanisms, and application of carbon quantum dots in sensors: a review," *Analytical Methods*, vol. 12, pp. 1266-1287, 2020.

[14]. Quang Khanh Nguyen, Dinh Thi Nguyen, Thi Mai Anh Pham, Bach Pham, Thi Anh Huong Nguyen, Tien Duc Pham, S. Sharma, Duc Thang Pham, R. R. Gangavarapu, Thi Ngoc Mai Pham, "A highly sensitive fluorescence nanosensor for determination of amikacin antibiotics using composites of carbon quantum dots and gold nanoparticles," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 305, pp. 123466, 2024.

[15]. T. Rattanawongwiboon, S. Soontaranon, K. Hemvichian, P. Lertsarawut, S. Laksee, and R. Picha, "Study on particle size and size distribution of gold nanoparticles by TEM and SAXS," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 191, pp. 109842, 2022.

[16]. C. Humbert, O. Pluchery, E. Lacaze, A. Tadjeddine, and B. Busson, "Optical spectroscopy of functionalized gold nanoparticles assemblies as a function of the surface coverage," *Gold Bull*, vol. 46, no. 4, pp. 299–309, 2013.

[17]. Y. Q. He, S. P. Liu, L. Kong, Z. F. Liu, "A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering," Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 61(13-14), pp. 2861-2866, 2005.

[18]. AOAC, "Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements," *AOAC official methods of Analysis*, vol. 9, 2012.

[19]. M. L. Sánchez-Martínez, M. P. Aguilar-Caballos, and A. Gómez-Hens, "Selective kinetic determination of amikacin in serum using long-wavelength fluorimetry," *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 34, pp. 1021-1027, 2004.

[20]. V. Ayerdurai, M. Cieplak, K. R. Noworyta, et al., "Electrochemical sensor for selective tyramine determination, amplified by a molecularly imprinted polymer film," *Bioelectrochemistry*, vol. 138, pp. 107695, 2021.

[21]. Y. Chen, F. Fan, G. Fang, Q. Deng, S. Wang, "Fluorometric determination of tyramine by molecularly imprinted upconversion fluorescence test strip," *Microchimica Acta*, vol. 187, pp. 573, 2020.

[22]. N. Qiao, Z. Tao, S. Xie, H. Zhang, T. Zhang, Y. Jiang, "Investigation of Biogenic Amines in Dried Bonito Flakes from Different Countries Using High-Performance Liquid Chromatography," *Food Analytical Methods*, vol. 13, pp. 2213–2221, 2020.

[23]. E. Mazzucco, F. Gosetti, M. Bobba, E. Marengo, E. Robotti, M. C. Gennaro, "High-Performance Liquid Chromatography−Ultraviolet Detection Method for the Simultaneous Determination of Typical Biogenic Amines and Precursor Amino Acids.

Applications in Food Chemistry," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 58, pp. 127–134, 2010.

[24]. C. Almeida, J.O. Fernandes, S.C. Cunha, "A novel dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME) gas chromatography-mass spectrometry (GC–MS) method for the determination of eighteen biogenic amines in beer," *Food Control*, vol. 25, no. 1, pp. 380-388, 2012.

[25]. A. Bacaloni, S. Insogna, A. Sancini, M. Ciarrocca, F. Sinibaldi, "Sensitive profiling of biogenic amines in human urine by capillary electrophoresis with field amplified sample injection," *Biomedical Chromatography*, vol. 27, no. 8, pp. 987-993, 2013.

[26]. M. W. Ahmad, B. Dey, B. H. Kim, et al., "Bimetallic copper-cobalt MOFs anchored carbon nanofibers hybrid mat based electrode for simultaneous determination of dopamine and tyramine," *Microchemical Journal*, vol. 193, pp. 109074, 2023.

[27]. Z. Nazari, M. Hashemi, N. Noshirvani, Z. Zohdijamil, "Magnetic perlite based molecularly imprinted polymer on screen printed carbon electrode as a new tyramine electrochemical sensor," *Microchemical Journal*, vol. 196, pp. 109539, 2024.