

Ứng dụng vật liệu nano lai Ag-GO trong phát hiện β -carotene bằng kỹ thuật SERS**Phạm Thị Hiền, Dương Hoàng Thúc, Tô Đạo Cường,****Ngô Xuân Đình, Hoàng Văn Tuấn****Viện Nghiên cứu Nano, Trường Đại học Phenikaa, phường Dương Nội, Hà Nội, Việt Nam*

Ngày nhận bài 24/4/2026; ngày chuyển phản biện 27/4/2026;

ngày nhận phản biện 27/5/2026; ngày chấp nhận đăng 3/6/2026

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano lai nano bạc (AgNPs) và graphen ôxít (GO) ký hiệu là Ag-GO được tổng hợp và thử nghiệm làm đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) để phát hiện β -carotene trong mẫu thực vật. Các kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc của vật liệu đã khẳng định sự hình thành thành công của cấu trúc lai, với sự phân bố hiệu quả của AgNPs trên bề mặt GO. Chất nền Ag-GO cho khả năng tăng cường tín hiệu Raman của β -carotene cao hơn khoảng 1,9 lần so với AgNPs, nhờ hiệu ứng hiệp đồng giữa cơ chế tăng cường điện từ của AgNPs và tăng cường hóa học của GO. Trong điều kiện tối ưu, đế SERS được phát triển cho đáp ứng tuyến tính tốt trong khoảng nồng độ 30-300 μM ($R^2=0,99$) với giới hạn phát hiện (LOD) đạt 19,33 μM . Kết quả khảo sát trên mẫu thực vật cho hiệu suất thu hồi từ 87,13 đến 119,74% và độ lệch chuẩn tương đối (RSD) nhỏ hơn 5%, cho thấy tiềm năng ứng dụng của vật liệu Ag-GO trong phát hiện các phân tử sinh học trong thực vật bằng kỹ thuật SERS.

Từ khóa: β -carotene, đế tán xạ Raman tăng cường bề mặt, nano bạc, graphen ôxít.**Chỉ số phân loại:** 1.7, 2.9**Ag-GO nanohybrid-based SERS platform for the detection of β -carotene in plant samples****Thi Hien Pham, Hoang Thuc Duong, Dao Cuong To,****Xuan Dinh Ngo, Van Tuan Hoang****Phenikaa University Nano Institute, Phenikaa University, Duong Noi Ward, Hanoi, Vietnam*

Received 24 April 2026; revised 27 May 2026; accepted 3 June 2026

Abstract:

In this study, the nanohybrid of silver nanoparticles (AgNPs) and graphene oxide (GO), denoted as Ag-GO, was synthesised and investigated as a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate for the detection of β -carotene in plant samples. Structural characterisation results confirmed the successful formation of the hybrid structure, with

*Tác giả liên hệ: Email: tuan.hoangvan@phenikaa-uni.edu.vn

effective distribution of AgNPs on the GO surface. The Ag-GO substrate exhibited a Raman signal enhancement for β -carotene, providing an approximately 1.9 times, signal enhancement compared with AgNPs due to the synergistic effect between the electromagnetic enhancement of AgNPs and the chemical enhancement contribution of GO. Under optimised conditions, the developed SERS substrate showed good analytical performance with a linear response in the concentration range of 30-300 μ M ($R^2=0.99$), with a limit of detection (LOD) of 19.33 μ M. Recovery experiments in plant samples yielded satisfactory recoveries ranging from 87.13 to 119.74% with relative standard deviations (RSDs) below 5%, demonstrating the applicability of the Ag-GO substrate for SERS-based detection of biological molecules in plant-related analysis.

Keywords: β -carotene, graphene oxide, silver nanoparticles, surface-enhanced Raman scattering.

Classification numbers: 1.7, 2.9

1. Đặt vấn đề

β -carotene là một carotenoid quan trọng trong thực vật, tham gia vào quá trình quang hợp và bảo vệ bộ máy quang hợp trước các tác nhân gây stress oxy hóa. Đồng thời, hợp chất này còn là tiền chất của một số chất điều hòa sinh trưởng thực vật [1]. Vì vậy, sự hiện diện và hàm lượng β -carotene thường được xem là chỉ dấu phản ánh tình trạng sinh trưởng và phát triển của thực vật [2, 3]. Do đó, việc nghiên cứu các phương pháp phân tích và phát hiện β -carotene có ý nghĩa quan trọng trong lĩnh vực nông nghiệp, sinh học và an toàn thực phẩm.

Kỹ thuật quang phổ Raman tăng cường bề mặt (SERS) là một kỹ thuật phân tích tiên tiến cho phép tăng cường tín hiệu Raman nhờ hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt và/hoặc tương tác hóa học giữa phân tử phân tích và bề mặt đế SERS. Kỹ thuật SERS cho phép thu nhận phổ vân tay phân tử đặc trưng của từng chất, tạo điều kiện thuận lợi cho nhận biết và phân biệt chọn lọc các chất trong hỗn hợp phức tạp [4]. Các nghiên cứu gần đây đã cho thấy, SERS đã được phát triển và ứng dụng thành công trong theo dõi và phát hiện β -carotene trong thực vật với độ nhạy cao, khả năng nhận biết phân tử chính xác và yêu cầu lượng mẫu rất nhỏ [5, 6].

Để chế tạo đế SERS, các hạt nano vàng (AuNPs) hoặc bạc (AgNPs) thường được sử dụng nhằm tận dụng hiệu ứng plasmon mạnh của chúng để tăng mật độ các “hot spots” (vùng tăng cường điện từ), từ đó giúp khuếch đại tín hiệu Raman. Gần đây, graphene ôxít (GO) đã được sử dụng như một tác nhân tăng cường tuyệt vời trong việc tăng cường hiệu ứng plasmon. GO đóng vai trò hữu hiệu trong việc tăng cường tín hiệu và thu hút các phân tử phân tích đến gần các điểm nóng điện từ trên đế SERS. Sự kết hợp giữa cấu trúc kỵ nước và các nhóm chức chứa oxy giúp GO tương tác mạnh với các phân tử thông qua liên kết hydro và tương tác π - π

[7-9]. Nhờ những đặc tính trên, GO là vật liệu lý tưởng để phát triển các tấm nền cho chế tạo để SERS. T.K. Naqvi và cs (2019) [10] đã chế tạo để SERS dựa trên cấu trúc lai AgNPs/GO cho phép phát hiện chất 2,4-DNT ở nồng độ thấp đến 10^{-12} M với hệ số tăng cường tín hiệu Raman đạt $\sim 10^{10}$ khi so sánh với một số vật liệu chế tạo để khác. Trong một nghiên cứu khác, Y. Wang và cs (2021) [11] đã phát triển thành công cảm biến SERS sử dụng vật liệu nano lai AuNPs/GO để phát hiện kháng sinh ampicillin và nitrofurantoin với giới hạn phát hiện thấp tương ứng với giá trị LOD đạt 0,01 và 5 ng ml⁻¹.

Với ý tưởng kết hợp được các đặc tính quý báu của cả GO và AgNPs lên trên cùng một hệ vật liệu, trong nghiên cứu này, vật liệu nano Ag-GO được tổng hợp cho thử nghiệm khả năng ứng dụng làm để SERS để theo dõi, phát hiện nhanh sự có mặt của β -carotene trong mẫu thực vật. Nghiên cứu tập trung thảo luận chi tiết ảnh hưởng của GO và hiệu ứng hiệp đồng giữa GO và AgNPs đối với cơ chế tăng cường tín hiệu Raman cũng như hiệu quả phát hiện của β -carotene. Nghiên cứu này góp phần đánh giá tiềm năng ứng dụng của vật liệu Ag-GO trong chế tạo để SERS phục vụ phát hiện các phân tử sinh học, đồng thời mở ra triển vọng phát triển các hệ cảm biến có độ nhạy cao cho mục đích theo dõi và phát hiện nhanh các hợp chất liên quan đến quá trình sinh trưởng của thực vật.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Hóa chất và thiết bị

Thanh Graphit (dạng thanh, chiều dài 8 cm, đường kính 5 mm, Trung Quốc), hóa chất sử dụng bao gồm: H₂SO₄ đặc (98%, Trung Quốc), kali penmanganat (KMnO₄, 99,5%, Trung Quốc), hydrogen peroxide (H₂O₂, Aladin, 30%), hydrochloric acid (HCl, 36%, Sigma-Aldrich), L-ascorbic acid (99,7%, Trung Quốc), hydrazine hydrate (H₄N₂.H₂O, 80%, Merck), ammonia solution (NH₃.H₂O, Trung Quốc), bạc nitrat (AgNO₃, 99%, Trung Quốc), ethanol (C₂H₅OH, 99%, Việt Nam).

Máy khuấy từ gia nhiệt (model: C-MAG HS7 IKA/Malaysia). Nước cất hai lần sử dụng cho tất cả các thí nghiệm được thu từ hệ thống Milli-Q, với điện trở suất đạt 18,2 M Ω ·cm tại 25°C.

2.2. Tổng hợp vật liệu nano Ag-GO

Vật liệu nano Ag-GO được tổng hợp theo phương pháp hóa học 2 bước ở nhiệt độ phòng (hình 1). Đầu tiên, (i) GO được chế tạo theo phương pháp bóc tách điện hóa từ điện cực graphite như mô tả trong nghiên cứu trước đây [12]. Bước tiếp theo, (ii) 20 ml dung dịch GO được phân tán trong 80 ml nước cất bằng phương pháp rung siêu âm trong 30 phút nhằm tạo hệ phân tán đồng nhất. Sau đó, lần lượt bổ sung 0,24 g L-ascorbic acid, 0,25 ml hydrazine hydrate, 2 ml NH₃.H₂O và 170 mg AgNO₃ vào dung dịch GO, rồi tiếp tục rung siêu âm trong 5 phút để các tiền chất phân tán đều trong môi trường phản ứng. Trong hệ phản ứng này, L-ascorbic acid và hydrazine đóng vai trò là tác nhân khử, giúp khử ion Ag⁺ thành Ag⁰ và đồng thời khử một

phần GO. Sự có mặt của $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tạo môi trường kiềm nhẹ (pH khoảng 9-10), thuận lợi cho quá trình khử và hình thành hạt nano bạc trên bề mặt GO. Hỗn hợp sau đó được giữ tĩnh ở 25°C trong 12 giờ nhằm tạo điều kiện cho quá trình khử diễn ra hoàn toàn, đồng thời thúc đẩy sự tự lắng và phát triển ổn định của cấu trúc nano lai Ag-GO [13]. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu được xác nhận sử dụng các phương pháp đo phổ UV-Vis (SP-300, OPTIMA), Raman (MacroRaman™, Horiba), và FTIR (Thermo Nicolet iS20).



Hình 1. Quy trình tổng hợp vật liệu nano Ag-GO.

2.3. Quy trình chế tạo đế SERS sử dụng chất nền Ag-GO

Quy trình chế tạo đế SERS sử dụng chất nền Ag-GO được thực hiện trên đế nhôm qua hai bước xử lý bề mặt đế và tạo lớp phủ vật liệu. Đầu tiên, đế nhôm có kích thước $1,5 \times 1,5$ cm được xử lý bề mặt bằng cách ngâm trong dung dịch HCl 1% trong 10 phút, sau đó rung siêu âm trong 5 phút nhằm làm sạch bề mặt. Đế được lấy ra, rửa lại 5 lần bằng nước cất hai lần để loại bỏ hoàn toàn dư lượng axit, và cuối cùng được sấy khô ở 50°C trong 20 phút. Tiếp theo, lớp phủ chất nền Ag-GO được tạo bằng cách nhỏ 15 μl dung dịch vật liệu Ag-GO (nồng độ 20 mg/ml) lên vùng làm việc của đế, sau đó sấy khô ở 50°C trong 5 phút. Quá trình phủ này được lặp lại 5 lần để đảm bảo tạo thành một lớp phủ đồng đều.

2.4. Quy trình đo và thu nhận tín hiệu quang phổ Raman

Tín hiệu quang phổ Raman được theo dõi bằng máy quang phổ Raman MacroRaman™ (Horiba). Các phép đo được thực hiện với vật kính 100x có khẩu độ số (NA) 0,90. Công suất laser sử dụng trong quá trình đo là 45 mW với góc chiếu 45° . Hệ quang phổ sử dụng bộ đơn sắc có tiêu cự 115 mm và cảm biến CCD NIR back-illuminated. Thời gian phơi sáng là 10 giây được sử dụng với ba lần tích lũy. Tại mỗi điểm đo, thí nghiệm được lặp lại ba lần.

2.5. Khảo sát khả năng phát hiện β -carotene sử dụng đế Ag-GO-SERS

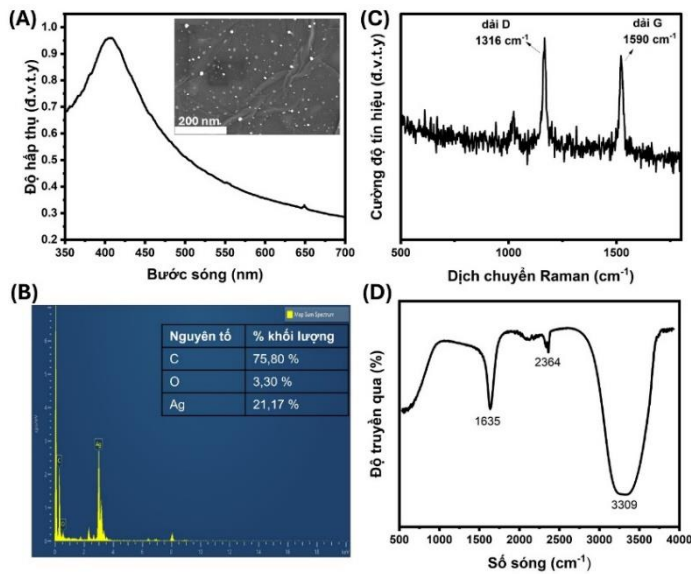
Dung dịch β -carotene được pha loãng thành các nồng độ khảo sát khác nhau. Tiếp theo, 10 μl dung dịch phân tích ở mỗi nồng độ được nhỏ lên bề mặt đế Ag-GO-SERS đã được chế tạo. Sau khi mẫu được làm khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng, tín hiệu quang phổ Raman được tiến hành đo và thu nhận.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích đặc trưng của vật liệu Ag-GO

Các đặc trưng của vật liệu Ag-GO đã tổng hợp trong nghiên cứu được mô tả và xác nhận thông qua sử dụng các phương pháp phân tích phổ UV-Vis, SEM-EDX, Raman và FTIR. Từ phổ UV-vis (hình 2A), có thể quan sát thấy phổ hấp thụ của dung dịch Ag-GO với đỉnh hấp thụ cực đại tại ~400 nm đặc trưng cho hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ của các hạt nano bạc (AgNPs). Sự xuất hiện của đỉnh hấp thụ này chứng tỏ ion Ag^+ đã được khử thành Ag^0 và hình thành thành công các hạt nano bạc trên bề mặt GO. Ngoài ra, vị trí đỉnh plasmon nằm trong vùng khoảng 400 nm cùng với dạng đỉnh tương đối hẹp cho thấy các AgNPs có kích thước nano tương đối nhỏ và phân bố hạt khá đồng đều trong hệ vật liệu. Sự dịch chuyển hoặc mở rộng đỉnh hấp thụ plasmon thường liên quan đến hiện tượng kết tụ hạt hoặc sự thay đổi kích thước và hình thái của AgNPs [14]. Kết quả này phù hợp với ảnh SEM chèn trong hình 2A, trong đó có thể quan sát thấy các hạt sáng kích thước nano phân bố khá đồng đều trên bề mặt các tấm GO. Các hạt AgNPs xuất hiện với mật độ cao nhưng ít xảy ra hiện tượng kết tụ lớn, góp phần hình thành nhiều “điểm nóng” điện từ, từ đó thuận lợi cho khả năng tăng cường tín hiệu Raman của vật liệu Ag-GO-SERS.

Để làm rõ hơn sự hình thành cấu trúc lai hóa Ag-GO, phổ EDX của vật liệu được trình bày trong hình 2B. Kết quả EDX cho thấy, sự xuất hiện đồng thời của các nguyên tố C, O và Ag với hàm lượng tương ứng là 75,80, 3,03 và 21,17%. Trong đó, nguyên tố C và O đặc trưng cho khung graphene ôxít, còn tín hiệu Ag xác nhận sự hiện diện của các hạt nano bạc trên bề mặt GO. Hàm lượng Ag tương đối cao chứng tỏ các AgNPs đã được neo giữ hiệu quả trên nền GO sau quá trình khử hóa học. Ngoài ra, hàm lượng oxy tương đối thấp cho thấy một phần các nhóm chức oxy của GO đã bị khử trong quá trình tổng hợp bởi L-ascorbic acid và hydrazine hydrate, góp phần làm tăng tính dẫn điện và tạo điều kiện thuận lợi cho sự neo giữ AgNPs trên bề mặt GO. Điều này cũng góp phần cải thiện hiệu quả tăng cường tín hiệu Raman của vật liệu Ag-GO-SERS.

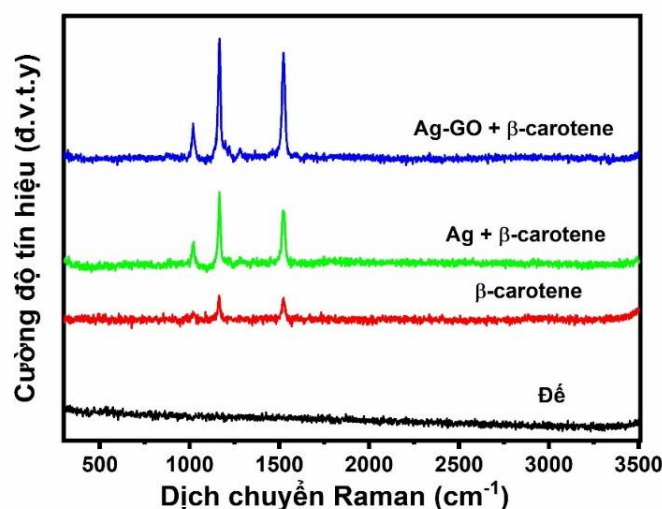


Hình 2. (A) Phổ UV-Vis (hình chèn: ảnh SEM), (B) Phổ EDX, (C) Phổ Raman và (D) Phổ FTIR của vật liệu Ag-GO.

Quan sát từ phổ Raman trong hình 2C có thể thấy rõ hai dải D và G đặc trưng cho sự có mặt của GO tương ứng tại vị trí ~ 1316 và ở ~ 1590 cm^{-1} [12]. Bên cạnh đó, kết quả quan sát phổ FTIR trong hình 2D cũng một lần nữa xác nhận sự tồn tại của các nhóm chức chứa oxy trong GO. Trong đó, đỉnh 3309 cm^{-1} tương ứng với các dao động kéo dài của các nhóm O-H. Các đỉnh khác tại 2364 , 1635 cm^{-1} tương ứng với các dao động $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{O}$ [15].

Tổng hợp các kết quả đặc trưng vật liệu cho thấy sự tương tác và kết hợp hiệu quả giữa AgNPs và GO trong cấu trúc nano lai Ag-GO. Các tín hiệu đặc trưng thu được từ các phương pháp phân tích khác nhau đều cho thấy vật liệu sau tổng hợp sở hữu đầy đủ các đặc tính cấu trúc, thành phần và tính chất quang phù hợp cho ứng dụng tăng cường tín hiệu Raman bề mặt.

3.2. Đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu Raman của chất nền Ag-GO



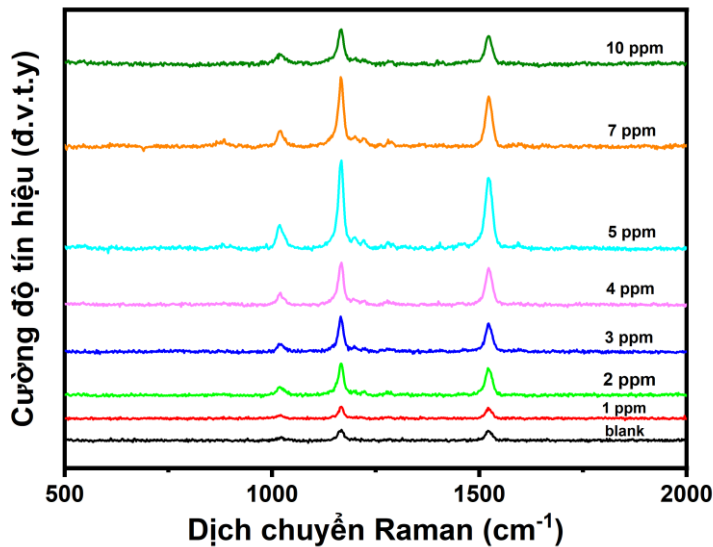
Hình 3. Phổ Raman của β -carotene, Ag + β -carotene và Ag-GO + β -carotene.

Hình 3 trình bày kết quả tín hiệu Raman thu nhận được của các mẫu β -carotene, Ag + β -carotene, Ag-GO + β -carotene và mẫu đế. Các đỉnh đặc trưng của mẫu β -carotene chuẩn có thể được quan sát rõ ràng, tuy nhiên cường độ tín hiệu Raman thu được còn tương đối thấp. Khi kết hợp β -carotene với AgNPs, cường độ các đỉnh tăng rõ rệt nhờ hiệu ứng tăng cường điện từ đặc trưng của các hạt nano bạc thông qua hiệu ứng plasmon bề mặt. Đặc biệt khi β -carotene được phân tán trên vật liệu Ag-GO, phổ Raman ghi nhận tín hiệu tăng cường mạnh nhất. Sự có mặt của GO đã giúp làm tăng cường tín hiệu Raman lên 1,9 lần (tại đỉnh 1250 cm^{-1}).

Hiệu ứng tăng cường trên có thể giải thích thông qua cơ chế tăng cường cộng hưởng kép, trong đó AgNPs cung cấp hiệu ứng điện từ mạnh trong khi đó GO giúp tăng cường hóa học. Các AgNPs tạo ra các trường điện từ mạnh mẽ khi bị kích thích bằng laser, tạo ra các điểm nóng plasmon làm tăng cường độ trường điện từ và tăng cường các tín hiệu Raman [16]. Ngoài ra, GO có thể đóng góp vào sự tăng cường hóa học thông qua các tương tác chuyển điện tích với cả hạt nano AgNPs và các phân tử β -carotene [17]. Cụ thể là, β -carotene có hệ liên hợp π mạnh, cho phép nó dễ dàng tham gia vào các tương tác π - π với các vật liệu mang cấu trúc vòng thơm. Khi được hấp phụ lên bề mặt GO, β -carotene hình thành tương tác chồng π - π với mạng lưới liên hợp π của GO. Sự tương tác này không những giúp ổn định quá trình hấp thụ mà còn tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển điện tích giữa GO và β -carotene và tạo ra sự tăng cường Raman do sự cộng hưởng điện tích giữa GO và β -carotene trên nền SERS. Ngoài ra, GO cung cấp nhiều nhóm chức oxy hóa ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, epoxy) giúp tăng khả năng hấp phụ phân tử β -carotene và từ đó nâng cao hiệu suất phát hiện. Hơn thế nữa, GO còn hỗ trợ giúp phân tán các hạt nano AgNPs đều hơn, tạo thêm và duy trì mật độ cao của các vị trí SERS hoạt động.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất nền Ag-GO đến độ nhạy tín hiệu Raman

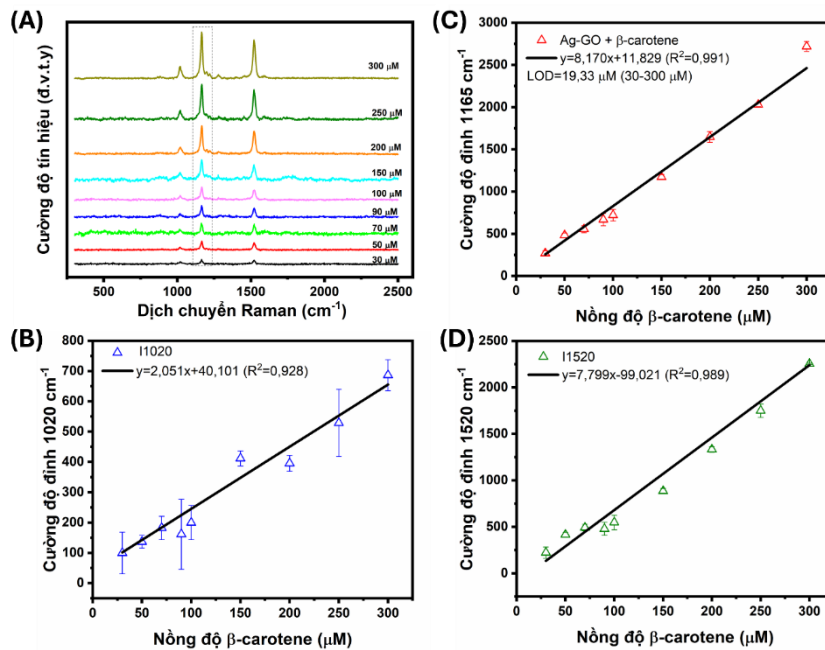
Hình 4 chỉ ra ảnh hưởng của nồng độ Ag-GO đến độ nhạy của tín hiệu Raman ở dải nồng độ 1-10 ppm. Kết quả thu được cho thấy, tín hiệu Raman đạt cực đại ở nồng độ 5 ppm và giảm dần ở các giá trị nồng độ cao hơn. Nguyên nhân của việc suy giảm tín hiệu được cho là do bề dày của lớp vật liệu tăng dần đến giảm các vị trí “hot spots”.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ Ag-GO đến độ nhạy của đế SERS.

3.4. Đánh giá khả năng phát hiện β -carotene của chất nền Ag-GO

Phổ Raman của dung dịch β -carotene từ nồng độ 30-300 μM trên đế Ag-GO được trình bày trong hình 5. Trong hình 5A ba đỉnh SERS sắc nét đã được quan sát ở 1020 cm^{-1} , 1165 cm^{-1} và 1520 cm^{-1} . Ở nồng độ 300 μM các đỉnh đặc trưng cho β -carotene xuất hiện với cường độ mạnh và sắc nét. Khi nồng độ của β -carotene giảm, các đỉnh đặc trưng giảm dần trong khi vẫn ở vị trí tán xạ tương ứng của chúng. Đáng chú ý, tại nồng độ thấp 30 μM các đỉnh vẫn có thể phát hiện được. Về mặt định lượng, các thông số quan trọng của cảm biến SERS, bao gồm giới hạn phát hiện (LOD), phạm vi tuyến tính và phương trình tuyến tính đã được xác định dựa trên mối quan hệ giữa nồng độ β -carotene và cường độ đỉnh SERS tương ứng kết quả được trình bày trong hình 5.



Hình 5. (A) Phổ Raman của β -carotene trên nền Ag-GO, Đường chuẩn tại cường độ đỉnh tại số sóng (B) 1020 cm^{-1} , (C) 1165 cm^{-1} , (D) 1520 cm^{-1} của β -carotene.

Hình 5B-5D chỉ ra mối quan hệ giữa giá trị nồng độ của β -carotene và cường độ tín hiệu Raman tại đỉnh 1020, 1165, và 1520 cm^{-1} . Kết quả cho thấy, mối quan hệ giữa nồng độ và cường độ đỉnh tại 1165 cm^{-1} cho thấy độ tuyến tính cao nhất với hệ số tương quan tuyến tính đạt 0,991. Phương trình tuyến tính được biểu thị là $y = 8,170x + 11,829$ trong đó x là nồng độ β -carotene và y là cường độ Raman tại 1165 cm^{-1} . Dựa trên phương trình tuyến tính đã nêu, giá trị LOD tính toán được là 19,33 μM .

Bảng 1 chỉ ra giá trị LOD và dải nồng độ phát hiện của hệ Ag-GO-SERS với các nền SERS khác nhau đã được sử dụng trong phân tích β -carotene như CQDs, Ag-PEI, hay Ag/AAO. Kết quả thu được cho thấy, giá trị thu được trong nghiên cứu này cũng có sự tương đồng đáng kể và tiệm cận với các giá trị đã được công bố trước đó.

Bảng 1. Khả năng phát hiện β -carotene của các đế SERS khác nhau trong một số nghiên cứu gần đây.

Chất nền	LOD	Dải nồng độ	Tham khảo
CQDs	8,28 μM	0-800 μM	[18]
Ag-PEI	10^{-5} M ($\sim 10 \mu\text{M}$)	10^{-4} - 10^{-5} M (~ 10 -100 μM)	[19]
Ag/AAO	0,63 ppm ($\sim 1,2 \mu\text{M}$)	0,31-20 ppm (0.578-37,3 μM)	[20]
Ag-GO	19,33 μM	30-300 μM	Nghiên cứu này

3.5. Khảo sát khả năng phát hiện β -carotene trong mẫu thực

Bảng 2 trình bày kết quả khảo sát khả năng phát hiện β -carotene trong mẫu cà rốt thông qua phương pháp thêm chuẩn ở ba mức nồng độ khác nhau (100, 150 và 200 μM). Kết quả cho thấy phương pháp đề xuất có hiệu suất thu hồi tốt, dao động trong khoảng từ 87,13 đến 119,74%.

Bảng 2. Kết quả đánh giá khả năng phát hiện β -carotene trong mẫu cà rốt.

Mẫu	Nồng độ thêm vào (μM)	Nồng độ phát hiện (μM)			RSD (%)	Hiệu suất thu hồi (%)
		$n=1$	$n=2$	$n=3$		
Cà rốt	100	117,37	119,91	121,93	1,91	119,74
	150	133,88	132,98	125,22	3,64	87,13
	200	220,32	225,37	213,19	2,79	109,81

Ngoài ra, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của các lần đo đều nhỏ hơn 5% (từ 1,91 đến 3,64%), chứng tỏ tính lặp lại cao và độ ổn định của phương pháp. Nhìn chung, các kết quả thu được khẳng định phương pháp có độ tin cậy cao, phù hợp để xác định hàm lượng β -carotene trong các mẫu nền phức tạp như rau, củ, quả tự nhiên.

4. Kết luận

Vật liệu Ag-GO đã được tổng hợp thành công và chứng minh khả năng tăng cường tín hiệu Raman mạnh mẽ thông qua sự cộng hưởng giữa hiệu ứng plasmon bề mặt của AgNPs và các tương tác π - π đặc trưng của GO. Kết quả đo SERS cho thấy, tín hiệu β -carotene được tăng cường rõ rệt tại ba đỉnh phổ đặc trưng 1020, 1165 và 1520 cm^{-1} , trong đó, đỉnh 1165 cm^{-1} thể hiện mối quan hệ tuyến tính cao nhất với hệ số tương quan $R^2=0,991$. Giới hạn phát hiện (LOD) được xác định là 19,33 μM , với dải tuyến tính trải rộng từ 30 đến 300 μM . Thử nghiệm trên mẫu thực cũng xác nhận độ chính xác và độ lặp lại cao của phương pháp, cho thấy tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong phân tích β -carotene trong mẫu sinh học.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số NCUD.01-2022.02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] I. Pecker, R. Gabbay, F.X. Cunningham, et al. (1996), "Cloning and characterisation of the cDNA for lycopene β -cyclase from tomato reveals decrease in its expression during fruit ripening", *Plant Molecular Biology*, **30**, pp.807-819, DOI: 10.1007/BF00019013.
- [2] G. Diretto, S. Frusciante, C. Fabbri, et al. (2020), "Manipulation of β -carotene levels in tomato fruits results in increased ABA content and extended shelf life", *Plant Biotechnology Journal*, **18**(5), pp.1185-1199, DOI: 10.1111/pbi.13283.

[3] Y.H. Wang, Y.Q. Zhang, R.R. Zhang, et al. (2023), “Lycopene ε -cyclase mediated transition of α -carotene and β -carotene metabolic flow in carrot fleshy root”, *The Plant Journal*, **115**(4), pp.986-1003, DOI: 10.1111/tpj.16275.

[4] C. Song, Y. Wang, Y. Lei, et al. (2022), “SERS-enabled sensitive detection of plant volatile biomarker methyl salicylate”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**(1), pp.772-778, DOI: 10.1021/acs.jpcc.1c09185.

[5] S.C. Pinzaru, Cs. Müller, S. Tomšić, et al. (2015), “New SERS feature of β -carotene: Consequences for quantitative SERS analysis”, *Journal of Raman Spectroscopy*, **46**(7), pp.597-604, DOI: 10.1002/jrs.4713.

[6] M. Gühlke, Z. Heiner, J. Kneipp (2016), “Surface-enhanced raman and surface-enhanced hyper-raman scattering of thiol-functionalised carotene”, *The Journal of Physical Chemistry C*, **120**(37), pp.20702-20709, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b01895.

[7] T. He, S. Xiong, H. Han, et al. (2023), “Facile synthesis of Ag/GO SERS composite with highly sensitive and stable performance”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **662**, DOI: 10.1016/j.colsurfa.2023.131008.

[8] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, et al. (2010), “The chemistry of graphene oxide”, *Chemical Society Reviews*, **39**(1), pp.228-240, DOI: 10.1039/B917103G.

[9] O.C. Compton, S.B.T. Nguyen (2010), “Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: Versatile building blocks for carbon-based materials”, *Small*, **6**(6), pp.711-723, DOI: 10.1002/sml.200901934.

[10] T.K. Naqvi, M.S.S. Bharati, A.K. Srivastava, et al. (2019), “Hierarchical laser-patterned silver/graphene oxide hybrid SERS sensor for explosive detection”, *ACS Omega*, **4**(18), pp.17691-17701, DOI: 10.1021/acsomega.9b01975.

[11] Y. Wang, H. Chen, L. Jiang (2021), “A highly reproducible SERS sensor based on an Au nanoparticles/graphene oxide hybrid nanocomposite for label-free quantitative detection of antibiotics”, *Analyst*, **146**(18), pp.5740-5746, DOI: 10.1039/D1AN01185E.

[12] D.T.N. Nga, N.L.N. Trang, H.V. Tuan, et al. (2022), “Elucidating the roles of oxygen functional groups and defect density of electrochemically exfoliated GO on the kinetic parameters towards furazolidone detection”, *RSC Advances*, **12**(43), pp.27855-27867, DOI: 10.1039/d2ra04147b.

[13] B. Lesiak, G. Trykowski, J. Tóth, et al. (2020), “Chemical and structural properties of reduced graphene oxide-dependence on the reducing agent”, *Journal of Materials Science*, **56**, pp.3738-3754, DOI: 10.1007/s10853-020-05461-1.

[14] D.D. Evanoff Jr, G. Chumanov (2005), “Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays”, *ChemPhysChem*, **6**(7), pp.1221-1231, DOI: 10.1002/cphc.200500113.

- [15] M.A. Ahmad, S. Aslam, F. Mustafa, et al. (2021), “Synergistic antibacterial activity of surfactant free Ag-GO nanocomposites”, *Scientific Reports*, **11(1)**, p.196, DOI: 10.1038/s41598-020-80013-w.
- [16] Z. Li, S. Jiang, Y. Huo, et al. (2018), “3D silver nanoparticles with multilayer graphene oxide as a spacer for surface enhanced Raman spectroscopy analysis”, *Nanoscale*, **10(13)**, pp.5897-5905, DOI: 10.1039/C7NR09276H.
- [17] A.H. Nguyen, E. Peters, Z.D. Schultz (2017), “Bioanalytical applications of surface-enhanced Raman spectroscopy: De Novo molecular identification”, *Review in Analytical Chemistry*, **36(4)**, DOI: 10.1515/revac-2016-0037.
- [18] A.Y.H. Bilgin, E. Bozkurt (2024), “Fluorometric detection of β -carotene with novel green synthesis carbon quantum dot from *Asphodelus*”, *Research on Chemical Intermediates*, **50(8)**, pp.3899-3913, DOI: 10.1007/s11164-024-05338-x.
- [19] Q.Y. Xu, G.D. Lin, K.S. Wang, et al. (2024), “Preparation of amphiphilic Ag-Polyethylenimine dendritic polymer nanocapsules for surface-enhanced Raman scattering detection”, *ACS Applied Polymer Materials*, **6(6)**, pp.3222-3232, DOI: 10.1021/acsapm.3c02978.
- [20] T.Y. Chan, T.Y. Liu, K.S. Wang, et al. (2017), “SERS detection of biomolecules by highly sensitive and reproducible raman-enhancing nanoparticle array”, *Nanoscale Research Letters*, **12(1)**, DOI: 10.1186/s11671-017-2121-x.