

Tổng hợp chấm lượng tử carbon từ nút bấc nhằm thử nghiệm khả năng chỉ thị ion Fe^{3+} và nhuộm huỳnh quang tế bào biểu bì hành tây

Ngô Khoa Quang^{1*}, Lê Vũ Trường Sơn²

¹Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, phường Phú Nhuận, TP Huế, tỉnh Thừa Thiên Huế, Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng, 459 Tôn Đức Thắng, phường Hòa Khánh Nam, quận Liên Chiểu, TP Đà Nẵng, Việt Nam

Ngày nhận bài 9/3/2022; ngày chuyển phản biện 12/3/2022; ngày nhận phản biện 4/4/2022; ngày chấp nhận đăng 7/4/2022

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tiến hành chế tạo chấm lượng tử carbon (CDs) từ nút bấc bằng phương pháp thủy nhiệt. CDs chế tạo được có đường kính trung bình $6,2 \pm 2,7$ nm. Phổ hấp thụ cho thấy, hai đỉnh ở vị trí 217 và 280 nm tương ứng với chuyển dời $\pi-\pi^*$ và $n-\pi^*$ của liên kết C=C và C=O. Khi thay đổi bước sóng kích thích từ 340 đến 500 nm, đỉnh phổ phát quang của CDs cũng dịch chuyển đồng thời từ 445 đến 605 nm. Kết quả cho thấy, phổ phát quang phụ thuộc bước sóng kích thích của vật liệu. Dựa vào các tính chất lý hóa được nghiên cứu, chúng tôi đã sử dụng CDs để thăm dò khả năng phát hiện ion Fe^{3+} dựa trên hiện tượng dập tắt huỳnh quang. Kết quả tính toán cho thấy, giới hạn phát hiện đạt giá trị $\sim 0,012$ mg/ml. Bên cạnh đó, CDs cũng đã được sử dụng để nhuộm huỳnh quang tế bào biểu bì hành tây. Mẫu tế bào hành tây lần lượt phát huỳnh quang màu xanh lá cây và màu đỏ dưới sự kích thích của ánh sáng tím (bước sóng 405 nm) và xanh lá cây (bước sóng 532 nm) chiếu từ laser diode. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy tiềm năng ứng dụng của CDs trong các lĩnh vực liên quan đến cảm biến và chụp ảnh tế bào.

Từ khóa: chấm lượng tử carbon, huỳnh quang, nút bấc, thủy nhiệt.

Chỉ số phân loại: 1.3, 1.4, 2.5

Synthesis of carbon nanodots from wine cork for the detection of ferrum (III) ions and bioimaging of onion epidermal cells

Khoa Quang Ngo^{1*}, Vu Truong Son Le²

¹University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue Street, Phu Nhuan Ward, Hue City, Thua Thien Hue Province, Vietnam

²The University of Danang, University of Education, 459 Ton Duc Thang Street, Hoa Khanh Nam Ward, Lien Chieu District, Da Nang City, Vietnam

Received 9 March 2022; revised 4 April 2022; accepted 7 April 2022

Abstract:

In this study, we synthesised the carbon nanodots (CDs) from the waste wine cork using a hydrothermal method. The analysis results indicated the average diameter of CDs was 6.2 ± 2.7 nm. The UV-vis absorption spectrum shows two peaks around 217 and 280 nm, which are attributed to $\pi-\pi^*$ transition and $n-\pi^*$ transition of the C=C and the C=O bonds, respectively. When changing the excitation wavelength from 340 to 500 nm, the luminescence peak of CDs also shifts simultaneously from 445 to 605 nm. This result indicated excitation-dependent photoluminescence of the obtained CDs. Based on the studied physicochemical properties, we used CDs to probe the ability of Fe^{3+} ions detection using fluorescence quenching. The estimated results revealed that the detection limit reached ~ 0.012 mg/ml. Besides, CDs have also been used to stain the onion epidermal cells. The onion cells exhibit fluorescence in green and red under violet (405 nm) and green (532 nm) laser diode excitation, respectively. The initial result shows the potential applications of CDs in the fields related to cell imaging and sensing.

Keywords: carbon nanodots, fluorescence, hydrothermal synthesis, wine cork.

Classification numbers: 1.3, 1.4, 2.5

*Tác giả liên hệ: Email: nkquang@hueuni.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Trong những thập kỷ qua, các chấm lượng tử bán dẫn (SQDs) được xem như một trong các vật liệu nano phát huỳnh quang ưu việt, với các tính chất quang học nổi bật. SQDs đã được sử dụng rộng rãi để làm đầu dò nano (nanoprobe) trong các ứng dụng liên quan đến cảm biến và chụp ảnh sinh học, do tính ổn định quang học cao, phổ phát xạ hẹp, phổ kích thích dải rộng, cường độ phát quang mạnh và bước sóng phát quang có thể điều chỉnh dựa vào kích thước hạt [1-3]. Nhược điểm chính đối với nhóm vật liệu này chính là sự xuất hiện của các ion kim loại nặng (Cd^{2+} , Te^{2-} , Pb^{2+} , Hg^{2+}) trong thành phần cấu trúc [4-6]. Những mối lưu tâm lớn về độ an toàn khi sử dụng chấm lượng tử trong nghiên cứu y sinh đã được đề cập trong một số công trình trước đây [4-6].

Là một loại vật liệu thuộc họ carbon nano, các hạt nano carbon phát quang với kích thước nhỏ hơn 10 nm (thường được gọi là chấm lượng tử carbon hoặc CDs) đang thu hút sự quan tâm đặc biệt từ nhiều nhóm nghiên cứu trên thế giới, nhờ vào những tính chất hóa lý độc đáo và thú vị [7-9]. CDs có đầy đủ các tính chất ưu việt của vật liệu SQDs truyền thống, như phát quang cường độ mạnh và tương thích sinh học tốt (biocompatible) [5]. Bên cạnh đó, vật liệu này còn có những đặc tính vượt trội khác, chẳng hạn như khả năng chống tẩy màu huỳnh quang (photobleaching) khi tiếp xúc với ánh sáng cường độ cao, phổ phát xạ phụ thuộc vào bước sóng kích thích và tính độc với tế bào (cytotoxicity) thấp. Do vậy, trong hơn một thập kỷ qua, CDs đã được nghiên cứu chuyên sâu và rộng rãi cho các ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến và chụp ảnh huỳnh quang, nhờ khai thác các đặc tính quang học đặc biệt này [9].

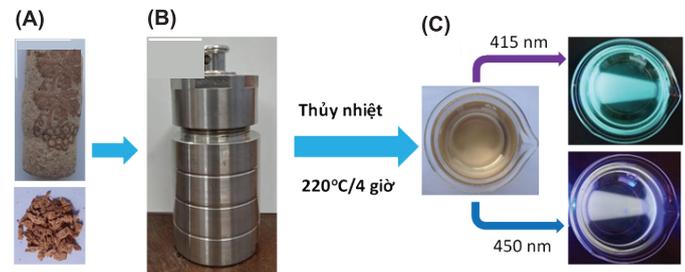
Đến nay, đã có nhiều phương pháp được áp dụng để chế tạo CDs, sử dụng cả hóa chất và nguyên liệu tự nhiên. Trong các phương pháp đó, thủy nhiệt được coi là một lựa chọn ưu tiên nhờ vào quy trình chế tạo đơn giản, thiết bị không phức tạp và chi phí thấp [10]. Thêm vào đó, nhằm cải thiện phương pháp chế tạo theo hướng thân thiện với môi trường, giảm thiểu việc sử dụng hóa chất trong quá trình tổng hợp vật liệu nano, các nguồn nguyên liệu có nguồn gốc từ tự nhiên được xem như nguồn tiền chất lý tưởng để sản xuất CDs với các đặc tính mong muốn. Nhiều công trình nghiên cứu đã ứng dụng phương pháp thủy nhiệt để chế tạo vật liệu CDs có nguồn gốc tự nhiên như nước ép cam, nước ép chuối, sữa đậu nành, củ khoai tây, vỏ bưởi, nước dừa... [11-14].

Trong giải pháp được nêu ra ở đây, chúng tôi trình bày kỹ thuật chế tạo có chi phí thấp và thân thiện với môi trường được ứng dụng để tổng hợp CDs từ nút bấc bằng phương pháp thủy nhiệt [15]. Các nghiên cứu chi tiết liên quan đến độc tính đối với tế bào cũng được khảo sát. Trong đó, các tế bào gốc trung mô (MSCs) vẫn phát triển khá tốt khi hàm lượng carbon trong môi trường nuôi lên đến $0,25 \times$ (với $1 \times = 0,51 \text{ mg/ml}$). Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung trình bày các kết quả nghiên cứu liên quan đến khả năng ứng dụng CDs làm đầu dò chỉ thị huỳnh quang, trong việc phát hiện ion Fe^{3+} và nhuộm huỳnh quang tế bào biểu bì hành tây.

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Quy trình chế tạo CDs

Quy trình chế tạo dung dịch CDs từ nút bấc bằng phương pháp thủy nhiệt được mô tả trong hình 1 [15]. Đầu tiên, nút bấc từ chai rượu Vang Đalat® (5,0 g) được làm sạch, sấy khô và cắt thành từng miếng nhỏ, sau đó được cho vào 80 ml nước cất hai lần. Hỗn hợp này được xử lý bằng phương pháp thủy nhiệt ở nhiệt độ 220°C trong 4 giờ, sau đó để nguội đến nhiệt độ phòng. Sản phẩm thu được là dung dịch có màu nâu đen, được lọc qua giấy lọc và ly tâm ở tốc độ 14.000 vòng/phút, trong 15 phút, nhằm loại bỏ các hạt kích thước lớn. Dung dịch cuối cùng có màu nâu nhạt, được bảo quản ở 4°C trong điều kiện tránh ánh sáng để chuẩn bị cho các phép đo tiếp theo.



Hình 1. Quy trình chế tạo vật liệu chấm lượng tử carbon từ nút bấc. Nút bấc từ chai rượu vang Đalat® được cắt nhỏ (A) và cho vào bình thủy nhiệt (B). Sản phẩm CDs dưới ánh sáng mặt trời và dưới ánh sáng đèn LED có bước sóng định lần lượt là 415 và 450 nm (C). Quan sát ảnh chụp bằng mắt thường có thể thấy cường độ ánh sáng phát quang khá mạnh.

2.2. Phát hiện ion Fe^{3+}

Các muối kim loại $MgSO_4$ ($\geq 99,0\%$), KCl ($\geq 99,5\%$), $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($\geq 99,5\%$), $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($\geq 98,0\%$), $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ ($\geq 99,0\%$), $HgCl_2$ ($\geq 99,5\%$), $Pb(NO_3)_2$ ($\geq 99,0\%$), $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99,0\%$), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ($\geq 99,0\%$), Na_2CO_3 ($\geq 99,8\%$) và $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ($\geq 99,0\%$) được mua từ Công ty hóa chất Xilong Scientific, Trung Quốc. Nước sử dụng trong các thí nghiệm

là nước cất hai lần. Dung dịch của các muối kim loại khác nhau được pha ở nồng độ 0,5 mg/ml. Nồng độ dung dịch chứa CDs được giữ không đổi ở mức 0,51 mg/ml trong tất cả các bước. Đối với phép thử chỉ thị huỳnh quang ion Fe^{3+} , hệ mẫu được pha ở các nồng độ lần lượt là 0,005, 0,01, 0,02, 0,04, 0,08, 0,16 và 0,5 mg/ml. Sau đó, 1 ml dung dịch muối được cho vào cuvette đựng 1 ml dung dịch CDs và hỗn hợp được để ở nhiệt độ phòng trong 3 phút. Cuối cùng, phép đo phổ quang phát quang của mẫu trước và sau khi bổ sung ion kim loại được ghi lại.

2.3. Nhuộm màu tế bào biểu bì hành tây

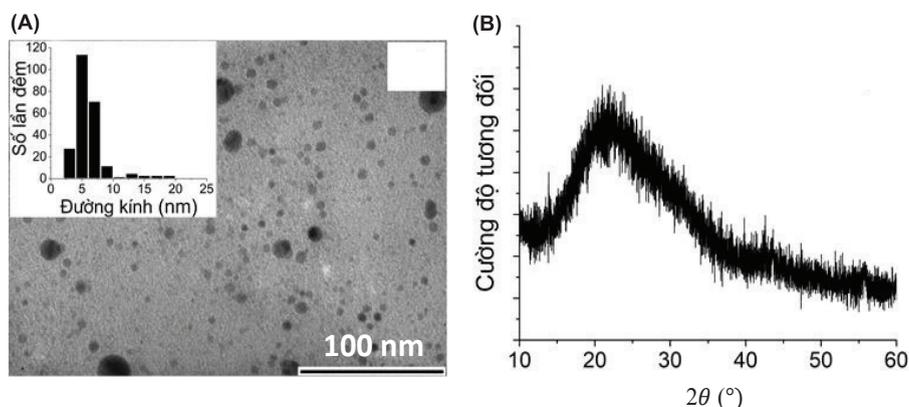
Quy trình nhuộm tế bào biểu bì hành tây được chúng tôi thực hiện dựa trên công bố trước đây [16]. Cụ thể, dao mổ số 11 được sử dụng để rạch một ô vuông có cạnh khoảng 1 cm ở mặt trong vảy củ hành tây còn tươi. Sau đó, chúng tôi dùng panh lột nhẹ lớp biểu bì và cho vào cốc đựng còn trong khoảng 30 giây để làm mất nước. Tiếp theo, lớp biểu bì được cho vào cốc đựng dung dịch CDs ở nồng độ 0,51 mg/ml trong khoảng 60 giây và được rửa lại trong nước cất. Cuối cùng, mẫu được trải cẩn thận trên lam kính và đặt lại bằng lamên để quan sát dưới kính hiển vi.

2.4. Thiết bị ứng dụng để phân tích

Để phân tích cấu trúc của CDs chế tạo được, chúng tôi tiến hành đo nhiễu xạ tia X (XRD) trên hệ đo D8 Advance (Bruker, Đức) với góc 2θ được quét từ 10 đến 60° . Hình dạng và kích thước của CDs trong dung dịch được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEOL JEM-1010 (Nhật Bản), hoạt động ở điện áp gia tốc 80 kV. Chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang (PL) và phổ kích thích huỳnh quang (PLE) trên máy đo FS5 spectrofluorometer của Edinburgh Instruments (Anh), đồng thời phép đo phổ hấp thụ từ ngoại - khả kiến (UV-Vis) được thực hiện bằng thiết bị GENESYS 10S UV-Vis của Thermo Scientific (Mỹ). Ảnh huỳnh quang từ tế bào được chụp trên kính hiển vi huỳnh quang do nhóm nghiên cứu phát triển và mẫu được kích thích sử dụng laser diode bước sóng 405 và 532 nm.

3. Kết quả và bàn luận

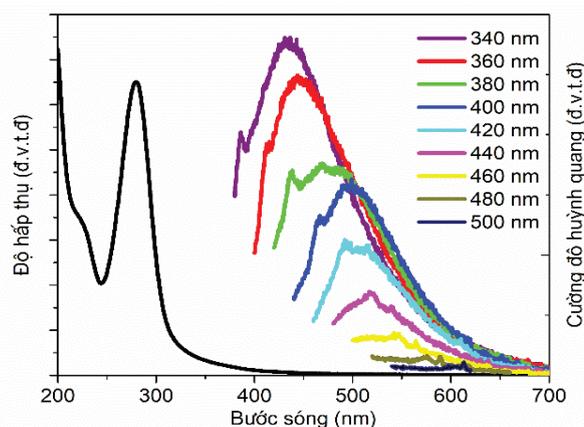
Hình 2A là ảnh kích thước hạt của dung dịch chứa CDs được chụp bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Ảnh TEM chỉ ra các hạt phân bố rời rạc và không kết đám. Để



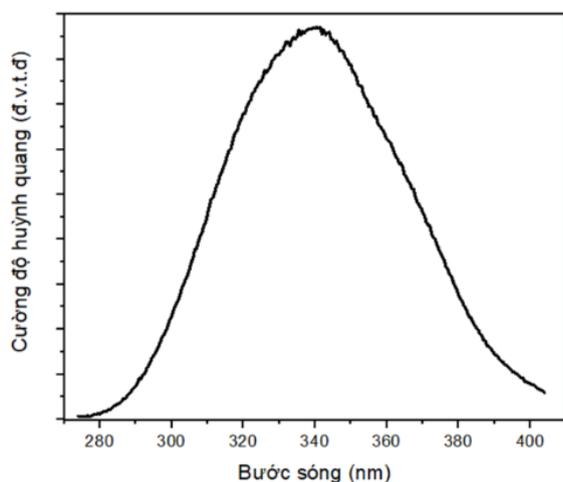
Hình 2. (A) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua của dung dịch chấm lượng tử carbon với thanh định cỡ là 100 nm; (B) Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu.

xác định được sự phân bố đường kính hạt CDs, các vị trí khác nhau trên ảnh TEM được chọn ngẫu nhiên và đo kích thước bằng phần mềm ImageJ. Biểu đồ phân bố đường kính kích thước hạt CDs được thể hiện trong hình vẽ phía góc trên bên trái hình 2A. Kết quả cho thấy, các hạt carbon có kích thước nằm trong khoảng từ 2,8 đến 19,6 nm, với giá trị đường kính trung bình $6,2 \pm 2,7$ nm. Giản đồ nhiễu xạ tia X mô tả trên hình 2B, ứng với thẻ chuẩn PDF 00-050-0926 được trích xuất từ thư viện Trung tâm Dữ liệu nhiễu xạ quốc tế - ICDD. Kết quả cho thấy, một đỉnh rộng ở vị trí góc $20 \sim 21^\circ$, đây là đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của họ mặt (002) của vật liệu carbon có cấu trúc vô định hình [8].

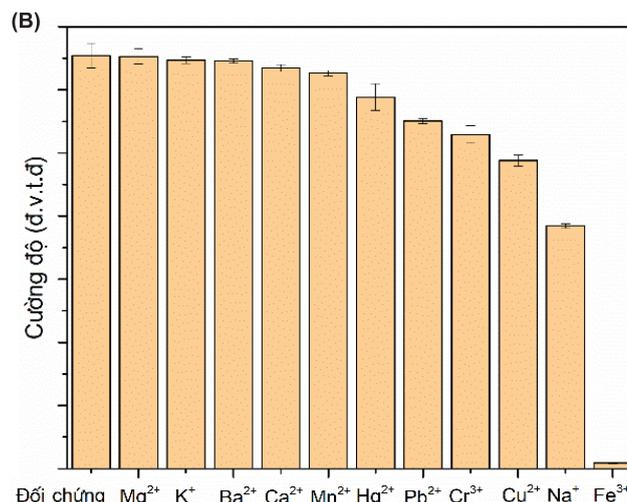
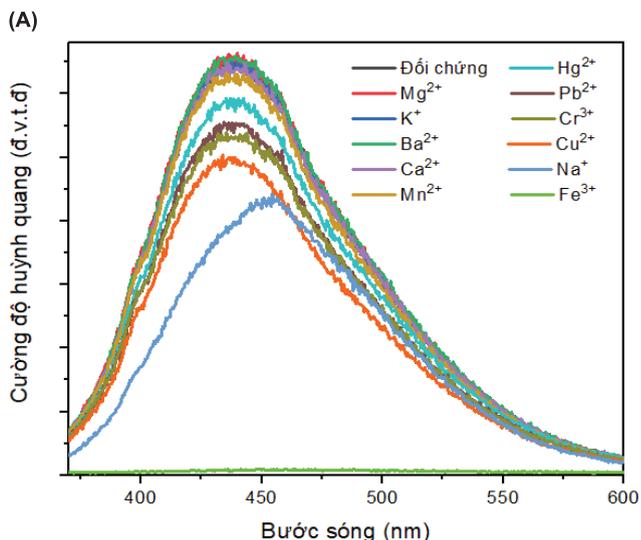
Để làm rõ tính chất quang học của vật liệu CDs, phổ hấp thụ và phổ phát quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích đã được ghi lại. Như được mô tả trên hình 3 (bên trái), phổ hấp thụ của vật liệu sau khi thủy nhiệt ở $220^\circ C$ có hai vị trí: 217 và 280 nm. Đây là đỉnh đặc trưng của chuyển dời $\pi-\pi^*$



Hình 3. Phổ hấp thụ và phổ phát quang của dung dịch chấm lượng tử carbon khi được kích thích ở các bước sóng từ 340 đến 500 nm (bước dịch chuyển là 20 nm).



Hình 4. Phổ kích thích phát quang của dung dịch chấm lượng tử carbon với bước sóng phát quang là 440 nm.



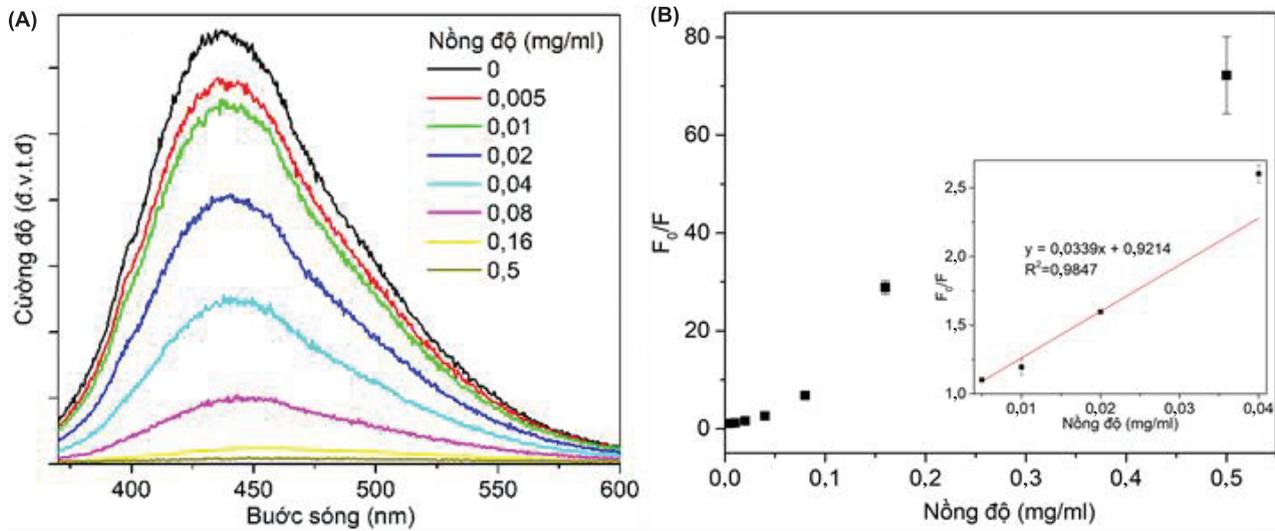
Hình 5. Tính chọn lọc của dung dịch chứa chấm lượng tử carbon trong khả năng chỉ thị huỳnh quang ion Fe³⁺. Dung dịch của các muối kim loại khác nhau được pha ở nồng độ 0,5 mg/ml. Nồng độ dung dịch chứa chấm lượng tử carbon được giữ không đổi ở mức 0,51 mg/ml. Phổ huỳnh quang trên hình A (tương ứng hình B mô tả dưới dạng biểu đồ hình cột) cho thấy, sự xuất hiện của ion Fe³⁺ gây ra sự dập tắt cường độ huỳnh quang của dung dịch chấm lượng tử carbon mạnh hơn so với một số ion kim loại khác.

và n- π^* tương ứng với liên kết C=C và C=O [13]. Phổ kích thích cũng được mô tả trong hình 4 với vùng bước sóng kích thích đạt hiệu suất cao nằm trong vùng từ 330 đến 350 nm. Nhằm làm rõ hơn tính chất quang học của vật liệu CDs, chúng tôi tiến hành đánh giá phổ huỳnh quang phụ thuộc bước sóng kích thích (hình 3, bên phải). Quan sát kết quả chúng ta có thể thấy, khi thay đổi bước sóng kích thích từ 340 đến 500 nm, đỉnh phổ phát quang của dung dịch cũng đồng thời thay đổi theo. Phổ phát quang có dạng dải rộng, trong đó, vị trí đỉnh phổ phát quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích và có xu hướng dịch về phía bước sóng dài khi tăng bước sóng kích thích. Đối với vật

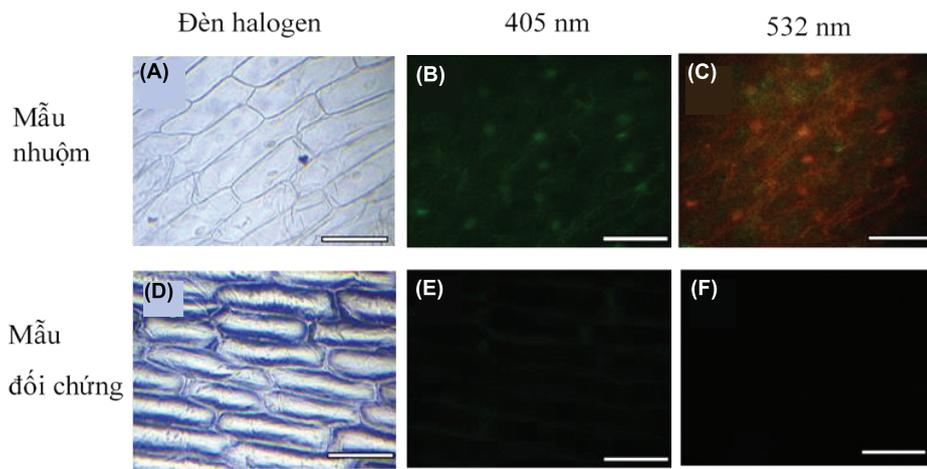
liệu CDs, cơ chế vật lý dẫn đến hiệu ứng phát quang nói trên vẫn đang là chủ đề nghiên cứu còn nhiều tranh luận [17]. Mặc dù nguyên nhân vẫn chưa được giải quyết một cách triệt để, phần lớn các kết quả nghiên cứu trước đây đều cho rằng sự phân bố kích thước hạt trong một vùng rộng và các chuyển dời quang học xảy ra do sự lai hóa trạng thái bề mặt (hybridization of surface state) giữa lõi carbon và các nhóm chức đã dẫn đến hiện tượng huỳnh quang đặc trưng trên của CDs [12, 14, 17]. Chi tiết kết quả phân tích các nhóm chức trên bề mặt CDs đã được trình bày trong công bố trước đây [15].

Sự thay đổi cường độ ánh sáng phát quang khi có mặt các ion kim loại Mg²⁺, K⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Na⁺ và Fe³⁺ được mô tả như trong hình 5. Chúng ta

thấy rằng, cường độ phát quang của dung dịch CDs đạt giá trị rất nhỏ khi có sự xuất hiện của ion Fe³⁺. Ngược lại, không có sự thay đổi lớn về cường độ ánh sáng huỳnh quang được quan sát sau khi cho các ion kim loại khác vào dung dịch chứa CDs. Các nghiên cứu trước đây nhận định rằng, ion Fe³⁺ có thể đã tạo ái lực lớn với CDs, điều này đã dẫn đến sự dập tắt mạnh hiện tượng huỳnh quang [18]. Kết quả bước đầu cho thấy, CDs có thể được sử dụng làm chất chỉ thị huỳnh quang trong việc phát hiện chọn lọc ion Fe³⁺. Đây cũng là cơ sở để chúng tôi tiến hành phép đo huỳnh quang với các nồng độ khác nhau của ion Fe³⁺.



Hình 6. (A) Phổ huỳnh quang của dung dịch chứa chấm lượng tử carbon ứng với các giá trị nồng độ khác nhau của ion Fe³⁺; (B) Các giá trị nồng độ của ion Fe³⁺ trong khoảng 0,005-0,5 mg/ml (được biểu diễn theo phương trình Stern-Volmer dựa vào tỷ số F_0/F và F_0 là giá trị tín hiệu cường độ huỳnh quang thu được tại bước sóng 435 nm ứng với trường hợp có và không có sự xuất hiện của ion Fe³⁺ (bước sóng kích thích là 340 nm)).



Hình 7. Ảnh chụp tế bào biểu bì hành tây dưới kính hiển vi huỳnh quang. Tế bào biểu bì hành tây được nhuộm trong môi trường có chứa chấm lượng tử carbon (A) và mẫu đối chứng - không được nhuộm (D) khi được chiếu bằng đèn halogen và laser diode có bước sóng 405 nm (B, E) và 532 nm (C, F). Thanh định cỡ có giá trị là 200 μm.

Hình 6 cho thấy, cường độ ánh sáng phát quang giảm dần ở bước sóng 435 nm khi nồng độ ion Fe³⁺ tăng dần. Điều này chỉ ra rằng, dung dịch chứa CDs khá nhạy với sự xuất hiện của ion Fe³⁺. Các giá trị nồng độ của ion Fe³⁺ trong khoảng 0,005-0,5 mg/l được biểu diễn theo phương trình Stern-Volmer dựa vào tỷ số F_0/F [19]. Một điểm đáng lưu ý là đỉnh phổ huỳnh quang (hình 6A) hầu như không dịch chuyển giữa mẫu có và không có sự xuất hiện của ion Fe³⁺. Hệ số tương quan (R^2) có giá trị 0,9847 trong khoảng nồng độ 0,005-0,04 mg/ml cho thấy mối quan hệ tuyến tính tốt. Giới hạn phát hiện được tính theo tiêu chí $3,3 \delta/m_{slope}$ có giá trị 0,012 mg/ml [20]. Trong đó, δ là độ lệch chuẩn (standard

deviation) của mẫu đối chứng và m_{slope} là hệ số góc của đường chuẩn. So sánh với các công bố trước đây liên quan đến việc phát hiện ion Fe³⁺, kết quả có giá trị khá lớn [18-20]. Nhận định nguyên nhân ban đầu có thể do vật liệu CDs được chế tạo có nguồn gốc khác nhau cũng như hệ thống các mẫu ion Fe³⁺ được chúng tôi pha vẫn còn ở nồng độ khá lớn. Vì vậy, cần có nghiên cứu chi tiết hơn để đánh giá cụ thể vùng tuyến tính cũng như giới hạn phát hiện ion Fe³⁺ đối với vật liệu CDs được chế tạo từ nút bấc.

Tiếp theo, chúng tôi đã tiến hành thăm dò khả năng sử dụng dung dịch CDs làm thuốc nhuộm huỳnh quang đa sắc đối với tế bào biểu bì hành tây.

Ảnh chụp các tế bào biểu bì hành tây sau khi nhuộm được mô tả như trong hình 7. Quan sát hình 7B và 7C ta nhận thấy rằng, mẫu tế bào lần lượt phát huỳnh quang màu xanh lá cây và màu đỏ dưới sự kích thích của ánh sáng tím (bước sóng 405 nm) và xanh lá cây (bước sóng 532 nm) chiếu từ laser diode. Cụ thể, chúng ta có thể quan sát rõ thành và nhân của tế bào biểu bì hành tây, điều này cho thấy dung dịch chứa CDs đã đi vào bên trong. Trong khi đó, mẫu đối chứng (không được nhuộm trong dung dịch có CDs) không cho thấy sự xuất hiện của ánh sáng huỳnh quang trong cùng điều kiện chiếu sáng (hình 7E và 7F).

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu CDs phát huỳnh quang đa sắc từ nguồn nguyên liệu tái chế có nguồn gốc tự nhiên. Sau khi thủy nhiệt nút bắc, dung dịch CDs chế tạo được cho thấy hiện tượng phổ phát quang phụ thuộc vào bước sóng kích thích và có khuynh hướng dịch về phía bước sóng dài khi tăng bước sóng kích thích. Dung dịch CDs chế tạo được cho thấy khả năng chỉ thị huỳnh quang ion Fe^{3+} khi có sự sụt giảm đáng kể về cường độ so với các ion kim loại khác. Hơn nữa, vật liệu CDs cũng đã được thử nghiệm thành công trong chụp ảnh huỳnh quang tế bào biểu bì hành tây. Kết quả bước đầu cho thấy, cần có thêm các nghiên cứu chi tiết trên vật liệu CDs chế tạo được để xem xét những ứng dụng cụ thể trong từng lĩnh vực, như chụp ảnh huỳnh quang hay vật liệu phát quang.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2021-DHH-05. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Ren, B. Wang, C. Hu, et al. (2017), "Quantum dot probes for cellular analysis", *Anal. Methods*, **9(18)**, pp.2621-2632, DOI: 10.1039/C7AY00018A.
- [2] C.B. Murray, D.J. Noms, M.G. Bawendi (1993), "Synthesis and characterisation of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites", *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, pp.8706-8715, DOI: 10.1021/ja00072a025.
- [3] Y. He, H.T. Lu, L.M. Sai, et al. (2008), "Microwave synthesis of water-dispersed CdTe/CdS/ZnS core-shell-shell quantum dots with excellent photostability and biocompatibility", *Adv. Mater.*, **20(18)**, pp.3416-3421, DOI: 10.1002/adma.200701166.
- [4] Y. Su, Y. He, H. Lu, et al. (2009), "The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase-synthesized, quantum dots and its modulation by surface coating", *Biomaterials*, **30**, pp.19-25, DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.029.
- [5] A.M. Derfus, W.C.W. Chan, S.N. Bhatia (2004), "Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots", *Nano Lett.*, **4**, pp.11-18, DOI: 10.1021/nl0347334.
- [6] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, et al. (2005), "Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles", *Nano Lett.*, **5**, pp.331-338, DOI: 10.1021/nl047996m.
- [7] S.N. Baker, G.A. Baker (2010), "Luminescent carbon nanodots: Emergent nanolights", *Angew. Chem. Int.*, **49(38)**, pp.6726-6744, DOI: 10.1002/anie.200906623.
- [8] Y. Yang, J. Cui, M. Zheng, et al. (2012), "One-step synthesis of amino-functionalised fluorescent carbon nanoparticles by hydrothermal carbonisation of chitosan", *Chem. Commun.*, **48(3)**, pp.380-382, DOI: 10.1039/C1CC15678K.
- [9] M.L. Liu, B.B. Chen, C.M. Li, et al. (2019), "Carbon dots: Synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications", *Green Chem.*, **21(3)**, pp.449-471, DOI: 10.1039/C8GC02736F.
- [10] X. Xu, L. Cai, G. Hu, et al. (2020), "Red-emissive carbon dots from spinach: Characterisation and application in visual detection of time", *Journal of Luminescence*, **227**, DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117534.
- [11] C. Zhu, J. Zhaia, S. Dong (2012), "Bifunctional fluorescent carbon nanodots: Green synthesis via soy milk and application as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction", *Chem. Commun.*, **48(75)**, pp.9367-9369, DOI: 10.1039/C2CC33844K.
- [12] H. Li, Z. Kang, Y. Liu, et al. (2012), "Carbon nanodots: Synthesis, properties and applications", *J. Mater. Chem.*, **22(46)**, pp.24230-24253, DOI: 10.1039/C2JM34690G.
- [13] Z. Yang, Z. Li, M. Xu, et al. (2013), "Controllable synthesis of fluorescent carbon dots and their detection application as nanoprobe", *Nano-Micro Lett.*, **5(4)**, pp.247-259, DOI: 10.1002/chem.201300332.
- [14] P. Namdaria, B. Negahdarib, A. Eatemadi (2017), "Synthesis, properties and biomedical applications of carbon-based quantum dots: An updated review", *Biomed. Pharmacother.*, **87**, pp.209-222, DOI: 10.1016/j.biopha.2016.12.108.
- [15] Q.N. Khoa, H.N. Ngoc, B.V.V. Quoc, et al. (2022), "Hydrothermal synthesis of carbon nanodots from waste wine cork and their use in biocompatible fluorescence imaging", *New Carbon Materials*, **37(3)**, pp.595-602, DOI: 10.1016/S1872-5805(22)60608-5.
- [16] N.K. Quang (2021), "A simple way to demonstrate fluorescent image by employing a conventional microscope and transparent coloured acrylic pieces", *Phys. Teach.*, **59(1)**, pp.57-59, DOI: 10.1119/10.0003020.
- [17] H. Ding, X. Li, X. Chen, et al. (2020), "Surface states of carbon dots influences on luminescence", *J. Appl. Phys.*, **127**, pp.231101-231121, DOI: 10.1063/1.5143819.
- [18] M. Zulfajri, G. Gedda, C. Chang, et al. (2019), "Cranberry beans derived carbon dots as a potential fluorescence sensor for selective detection of Fe^{3+} ions in aqueous solution", *ACS Omega*, **4(13)**, pp.15382-15392, DOI: 10.1021/acsomega.9b01333.
- [19] J. Xu, Y. Zhou, S. Liu, et al. (2014), "Low-cost synthesis of carbon nanodots from natural products used as a fluorescent probe for the detection of ferrum(III) ions in lake water", *Anal. Methods*, **6**, pp.2086-2090, DOI: 10.1039/c3ay41715h.
- [20] R. Vikneswaran, S. Ramesh, R. Yahya (2014), "Green synthesised carbon nanodots as a fluorescent probe for selective and sensitive detection of iron(III) ions", *Mater. Lett.*, **136**, pp.179-182, DOI: 10.1016/j.matlet.2014.08.063.