

DETECTING OF METHYLENE BLUE USING SURFACE ENHANCED RAMAN SCATTERING BASED ON STRUCTURE PLATINUM NANOPARTICLES

Lai Tong Anh Kiet¹, Pham Thi Thu Viet¹, Vu Xuan Hoa¹,
Tran Thu Trang¹, Pham Thi Nga^{1,2}, Pham Thi Thu Ha^{1*}

¹TNU-University of Sciences, ²Hoa Lu University

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 21/5/2024	Noble metal nanoparticles (e.g., Au, Ag, Pt) possess notable optical properties, finding diverse applications in fields like biology and environmental science. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is extensively explored for trace organic compound detection using nanostructured metal frameworks. This study quantitatively assessed Methylene blue (MB) detection via SERS employing Platinum nanoparticles (PtNPs), synthesized via a simple one-step chemical method. PtNPs exhibited spherical morphology, averaging 4-5 nm in size, with an absorption spectrum showing a singular peak at ~292 nm, intensifying with higher H ₂ PtCl ₆ concentrations. X-ray diffraction (XRD) confirmed well - crystallized, impurity-free PtNP samples, with a crystal size of 4.8 nm. Notably, MB detection at low concentrations and a linear SERS intensity-MB concentration relationship ($I_{\text{SERS}} = 44.819 \cdot C_{\text{MB}} + 483.14$; $R^2 = 0.996$) were observed, with a minimum detection limit of 0.5 ppm, indicating Pt nanoparticles' potential as effective SERS sensors for detecting MB in the environment.
Revised: 10/6/2024	
Published: 11/6/2024	
KEYWORDS	
Platinum nanoparticles	
SERS	
Methylene blue	
UV-Vis	
XRD	

PHÁT HIỆN METHYLENE BLUE BẰNG PHƯƠNG PHÁP TÁN XẠ RAMAN TĂNG CƯỜNG BỀ MẶT DỰA TRÊN CẤU TRÚC NANO PLATINUM

Lại Tổng Anh Kiệt¹, Phạm Thị Thu Việt¹, Vũ Xuân Hoà¹,
Trần Thu Trang¹, Phạm Thị Nga^{1,2}, Phạm Thị Thu Hà^{1*}

¹Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên, ²Trường Đại học Hoa Lu

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 21/5/2024	Các nano kim loại quý như Au, Ag, Pt có tính chất quang lý thú được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như sinh học, môi trường, ... Tán xạ Raman tăng cường bề mặt (SERS) đã và đang được nghiên cứu mạnh mẽ nhằm dễ nhận biết, phân tích các chất hữu cơ ở nồng độ vết dựa trên các cấu trúc nano kim loại. Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu phát hiện một cách định lượng Methylene blue (MB) bằng SERS dựa trên các nano Platinum (PtNPs). Các PtNPs được chế tạo bằng phương pháp hoá khử một bước. Kết quả cho thấy các PtNPs có dạng tựa cầu kích thước ~ 4÷5 nm, phổ hấp thụ có một cực đại duy nhất ~292 nm và có độ hấp thụ tăng khi tăng lượng tiền chất H ₂ PtCl ₆ . Giảm đồ nhiễu xạ tia X (XRD) cho thấy mẫu sau khi chế tạo có chất lượng kết tinh tốt và đơn pha, không có tạp chất, kích thước tinh thể của PtNPs bằng 4,8 nm. Đặc biệt thú vị với kết quả ứng dụng phát hiện MB ở nồng độ thấp và tìm ra sự phụ thuộc của cường độ SERS và nồng độ MB là tuyến tính ($I_{\text{SERS}} = 44,819 \times C_{\text{MB}} + 483,14$) với hệ số tương quan $R^2 = 0,996$. Giới hạn phát hiện nhỏ nhất đến 0,5 ppm. Từ đây cho thấy các nano Pt có thể được sử dụng như những cảm biến SERS để phát hiện MB trong môi trường.
Ngày hoàn thiện: 10/6/2024	
Ngày đăng: 11/6/2024	
TỪ KHÓA	
Nano platinum	
SERS	
Methylene blue	
UV-Vis	
Nhiễu xạ tia X	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10422>

* Corresponding author. Email: haptt@mus.edu.vn

1. Giới thiệu

Methylene blue (MB) là một hợp chất thơm dị vòng chứa vòng thiazine và có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực vi sinh, y học và chẩn đoán [1]. Tuy nhiên, việc tiếp xúc với MB có thể gây ra những ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người như nôn mửa, sốt và hoại tử mô [2], [3]. Hiện nay, việc phát triển các phương pháp phát hiện nhanh MB để kiểm soát ô nhiễm nguồn nước, thực phẩm và các sản phẩm tiêu dùng đảm bảo an toàn cho con người là rất cần thiết. Quang phổ raman tăng cường bề mặt (SERS) là một công nghệ mới cho phép phát hiện nhanh, đơn giản với độ nhạy cao để phát hiện lượng vết các chất hữu cơ độc hại dựa trên cơ chế tăng cường trường điện từ (EM) và tăng cường trường hoá học (CM). Đối với các nano kim loại thì cơ chế EM đóng vai trò chủ yếu từ sự đóng góp dao động của điện tử trên bề mặt để kim loại do cộng hưởng plasmon bề mặt định xứ (LSPR) và tạo ra nhiều điểm nóng “hot spots”. Việc tăng cường trường EM có thể được thực hiện thông qua kích thích plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại dưới sự bức xạ của ánh sáng khả kiến. Hiện nay, các nhà khoa học đã và đang tập trung nghiên cứu nhiều về khả năng tăng cường tín hiệu Raman của các phân tử hữu cơ trên các đế nano plasmonic như Ag, Au hay lưỡng kim Ag-Au nhằm phát hiện MB như những cảm biến (cảm biến SERS) [4], [5]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về khả năng tăng cường SERS của nano platinum (PtNPs) đối với MB còn chưa được quan tâm nghiên cứu đầy đủ [6]. Nano platinum có độ ổn định hóa học cao và khả năng chống oxy hóa tốt, giúp giảm thiểu sự suy thoái của cảm biến SERS theo thời gian. Nhờ khả năng khuếch đại tín hiệu Raman cao và độ ổn định hoá học tốt, nano platinum giúp mở rộng phạm vi ứng dụng của cảm biến SERS như độ nhạy cao và độ phân giải cao. Từ đó có nhiều lợi thế ứng dụng trong việc phát hiện sớm các chất độc hại tồn dư trong thực phẩm và môi trường [7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano platinum (PtNPs) bằng phương pháp hoá học đơn giản một bước và hiệu quả để thu được các nano PtNPs dạng cầu. Đây là một trong các phương pháp chế tạo nhanh với chi phí thấp. Sản phẩm sau khi tổng hợp được khảo sát các tính chất quang thông qua phổ hấp thụ UV-Vis, hình thái, kích thước bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), cấu trúc tinh thể bằng nhiễu xạ tia X (XRD), thành phần hoá học bằng phổ tán sắc năng lượng (EDX) và thử nghiệm phát hiện methylene blue bằng phương pháp SERS.

2. Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

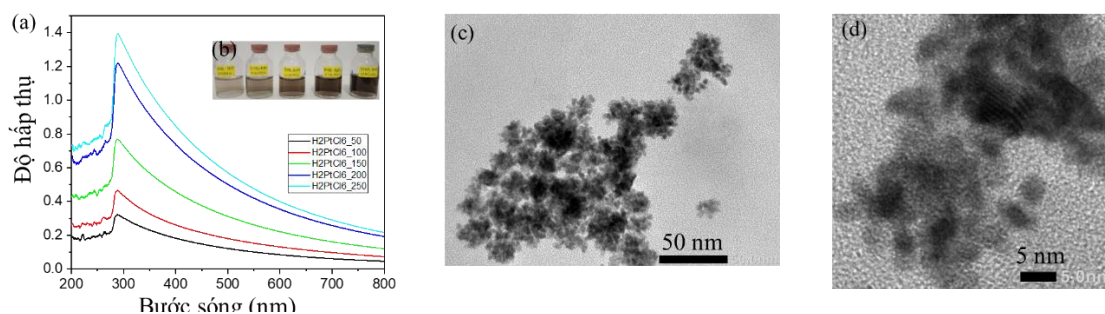
Các hoá chất đã được sử dụng trong quá trình tổng hợp nano platinum gồm có: Hydrogen hexachloroplatinate hexahydrate ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, ACS reagent, $\geq 37,50\%$ Pt basis), sodium borohydride ($NaBH_4$, 99,96%), polyvinyl pyrrolidone (PVP, MW=29.000 g/mol), methylene blue (MB, $C_{16}H_{18}ClN_3S$), tất cả các hoá chất đều được mua của hãng Merck (Đức). Sử dụng nước cất 2 lần để pha chế các dung dịch cho các thí nghiệm. Các hạt nano platinum (PtNPs) được chế tạo bằng phương pháp hoá học, sử dụng chất khử $NaBH_4$ để khử Pt(IV) thành Pt(0) với sự có mặt của chất hoạt động bề mặt polyvinyl pyrrolidone (PVP) để tránh hiện tượng kết đám các hạt nano.

Quy trình chế tạo các nano PtNPs được tóm tắt như sau: lấy 10 mL nước cất cho vào bình phản ứng và một thể tích chính xác của dung dịch H_2PtCl_6 20 mM, sau đó thêm 200 μ l dung dịch PVP 1 mM, khuấy liên tục hỗn hợp trong thời gian 15 phút với tốc độ 600 vòng/phút. Tiếp theo thêm từ từ dung dịch $NaBH_4$ 0,02 M gấp 2 lần thể tích dung dịch H_2PtCl_6 đã được làm lạnh và khuấy hỗn hợp trong 60 phút với tốc độ 600 vòng/phút, dung dịch chuyển từ trong suốt sang màu nâu. 5 bình phản ứng được thực hiện đồng thời trong cùng điều kiện với thể tích H_2PtCl_6 20 mM lần lượt là 50 μ l, 100 μ l, 150 μ l, 200 μ l, 250 μ l, các dung dịch nano PtNPs tạo thành được ký hiệu: $H_2PtCl_6_{50}$, $H_2PtCl_6_{100}$, $H_2PtCl_6_{150}$, $H_2PtCl_6_{200}$ và $H_2PtCl_6_{250}$. Tính chất của nano PtNPs được khảo sát thông qua các phép đo UV-Vis, TEM, EDX, XRD, sau đó được sử dụng để đánh giá khả năng phát hiện MB.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Ảnh hưởng của lượng H_2PtCl_6 đến phổ hấp thụ của nano PtNPs

Phổ hấp thụ của các nano PtNPs thu được khi thay đổi lượng H_2PtCl_6 được mô tả trong Hình 1(a). Từ kết quả cho thấy phổ hấp thụ chỉ có duy nhất 01 đỉnh cực đại tại vị trí 292 nm thuộc vùng tử ngoại gần, kết quả này chứng tỏ các hạt nano PtNPs chế tạo được có dạng hình cầu và kích thước rất nhỏ [[8], và khi tăng dần lượng H_2PtCl_6 thì cường độ hấp thụ tại vị trí 292 nm tăng dần điều này là do nồng độ các hạt PtNPs tăng dần và hình ảnh dung dịch nano PtNPs thu được trong Hình 1(b) cũng cho thấy khi lượng tiền chất tăng dần thì màu dung dịch cũng đậm dần. Hình thái và kích thước của nano PtNPs được khảo sát thông qua phép đo kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của một mẫu đại diện là $H_2PtCl_6_{200}$ được thể hiện trong Hình 1(c,d) với độ phóng đại khác nhau, ảnh TEM cho thấy sự hiện diện của các hạt nano PtNPs dạng cầu ở trong mẫu, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả đo phổ hấp thụ chỉ với 1 đỉnh cực đại hấp thụ. Các hạt nano quan sát được có đường kính nằm trong khoảng 4 – 5 nm. Mặc dù trong quá trình chế tạo, các PtNPs đã được bọc Polyvinyl pyrrolidinone làm chất ổn định, nhưng vẫn có hiện tượng kết đám nhẹ. Điều này là do có thể quá trình chuẩn bị mẫu đo TEM chưa thực sự tốt và hạt quá nhỏ.



Hình 1. (a) Phổ hấp thụ của nano PtNPs thay đổi theo lượng H_2PtCl_6 , (b) Ảnh chụp mẫu sắc dung dịch PtNPs tương ứng, (c) Ảnh TEM của nano PtNPs ($H_2PtCl_6_{200}$) và (d) Ảnh TEM của PtNPs có độ phóng đại lớn hơn

3.2. Cấu trúc tinh thể của nano PtNPs

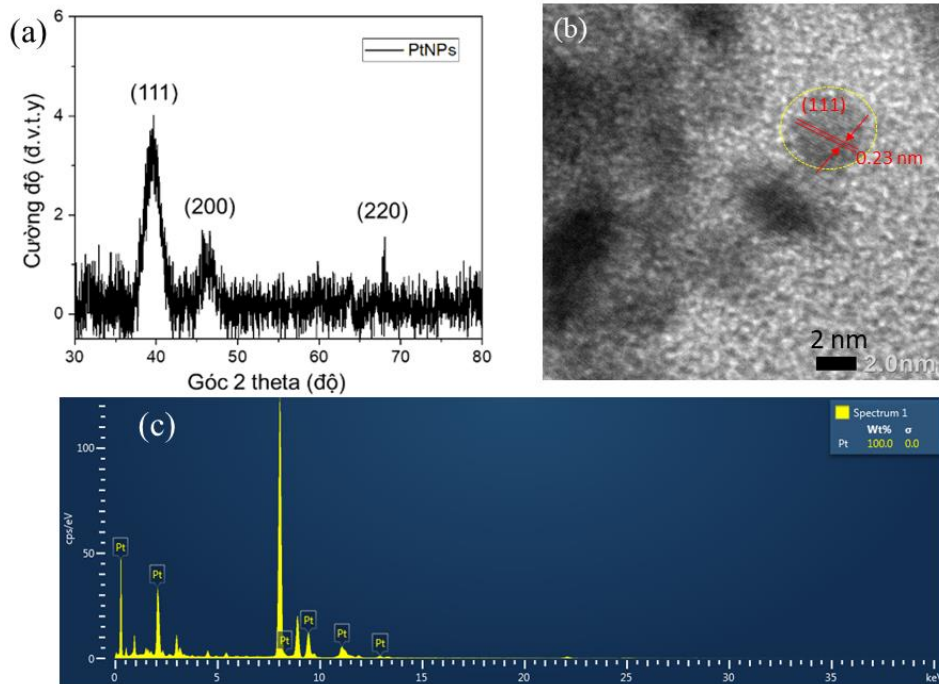
Để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu nano PtNPs tổng hợp được, chúng tôi tiến hành đo giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) với góc quét từ 30 – 80° đối với mẫu nano PtNPs có ký hiệu $H_2PtCl_6_{200}$. Kết quả đo XRD được mô tả trong Hình 2(a) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng ở góc 2 θ tại các vị trí 39,4°; 46,6° và 67,88°, tương ứng với các mặt phẳng (111), (200) và (220) của cấu trúc lập phương tâm mặt (fcc) của Pt theo thẻ chuẩn PDF (No. 01-071-3752) và chứng tỏ vật liệu nano PtNPs chế tạo được là tinh khiết, không có lẫn tạp chất khác [9]. Kích thước tinh thể trung bình theo mặt (111) của nano PtNPs có thể xác định thông qua độ bán rộng của đỉnh phổ theo phương trình Debye – Scherrer [10] vào khoảng 4,8 nm.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (1)$$

Trong đó β là độ nửa bán rộng cực đại (FWHM) của đỉnh, θ là góc nhiễu xạ và λ ($\lambda = 1,5406$ Å) là bước sóng của bức xạ tia X. Kết quả này phù hợp với kết quả đo TEM của các hạt nano PtNPs. Hình 2 (b) biểu diễn ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao (HRTEM). Khoảng cách giữa 2 mặt phẳng (111) gần nhau nhất bằng 0,23 nm. Kết quả này phù hợp với công bố trước [11].

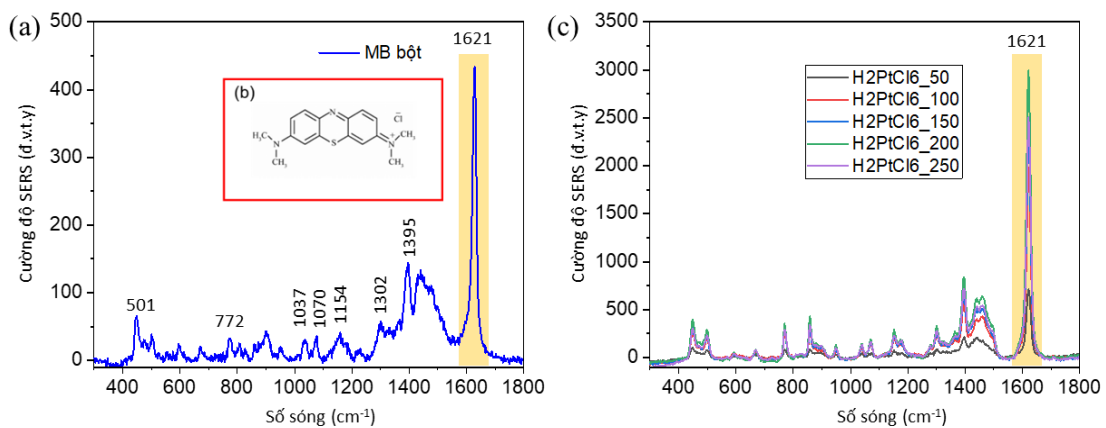
Để minh chứng thêm sự hình thành vật liệu nano PtNPs với độ tinh khiết cao, chúng tôi tiến hành đo phổ tán sắc năng lượng (EDX) của mẫu nano PtNPs - $H_2PtCl_6_{200}$. Kết quả được thể hiện trong Hình 2(c). Sự hiện thị của Pt tại các năng lượng 0,2 KeV, 2,1 KeV, 8,0 KeV, 9,0 KeV, 9,5 KeV và 11 KeV cho thấy vật liệu thu được có thành phần Pt chiếm 100%. Điều này một lần

nữa chứng minh vật liệu nano PtNPs thu được có độ sạch cao và phù hợp với kết quả đo XRD đã trình bày ở trên.



Hình 2. (a) Phổ nhiễu xạ tia X (XRD), (b) Ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua phân giải cao (HRTEM), (c) Phổ tán sắc năng lượng (EDX) của của nano PtNPs (H_2PtCl_6 _200)

3.3. Ứng dụng phát hiện Metylen Blue (MB)

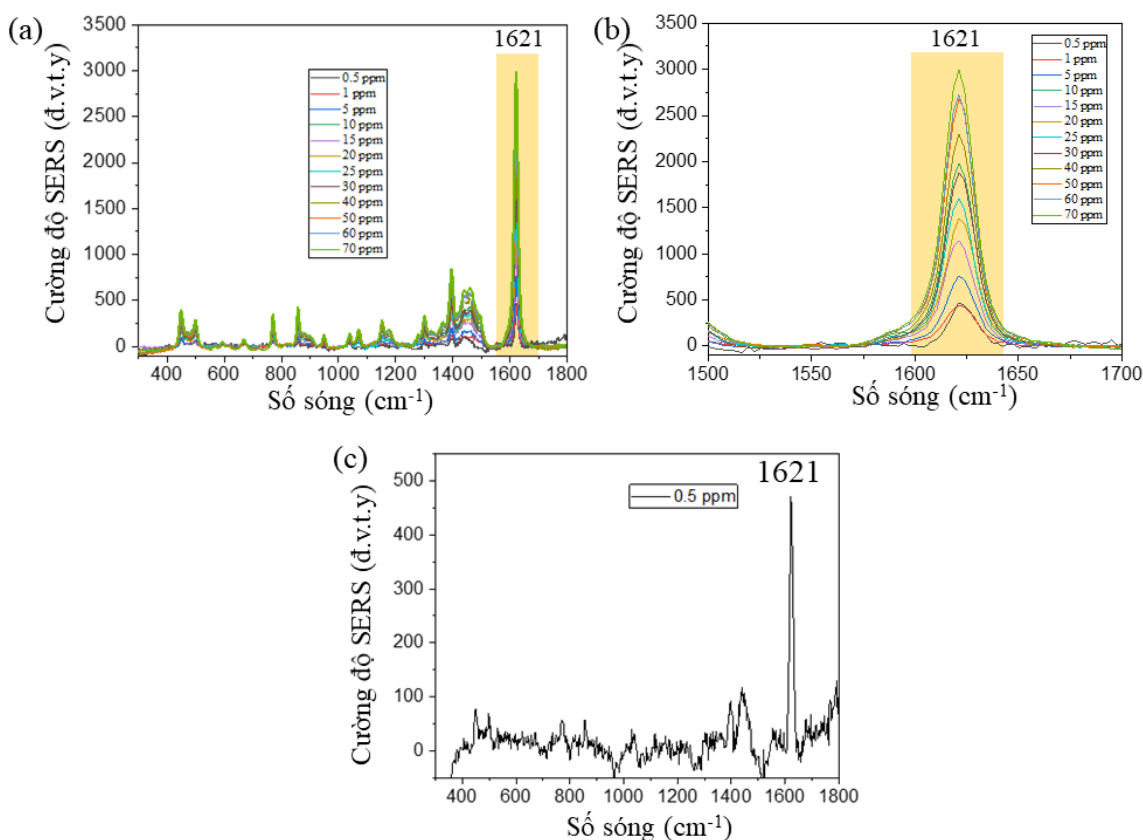


Hình 3. (a) Phổ Raman của MB trên đế thủy tinh, (b) Cấu hình phân tử của MB, (c) Phổ Raman của MB 70 ppm trên các đế nano PtNPs

Để đánh giá khả năng tăng cường tín hiệu Raman của nano PtNPs đối với MB thì phổ Raman của MB cũng được tiến hành đo trong cùng điều kiện nhưng trên đế kính. Phổ Raman của Metylen blue (MB) dạng bột trên đế kính được thể hiện trong Hình 3(a) và 3(b) (được thêm vào) biểu diễn cấu trúc phân tử của MB. Từ đồ thị cho thấy các đỉnh đặc trưng của MB bao gồm tại các vị trí: 448 cm^{-1} ; 501 cm^{-1} ; 772 cm^{-1} ; 1037 cm^{-1} ; 1070 cm^{-1} ; 1154 cm^{-1} ; 1302 cm^{-1} ; 1395 cm^{-1} và 1625 cm^{-1} . Các đỉnh Raman chính của MB tại 448 cm^{-1} và 501 cm^{-1} được quy cho chế độ biến dạng xương C-N-C. Chế độ uốn trong mặt phẳng của C-H được quan sát thấy ở

đỉnh 772 cm^{-1} và 1154 cm^{-1} , trong khi chế độ biến dạng vòng trong mặt phẳng của C-H là ở 1302 cm^{-1} . Hai đỉnh nổi bật ở khoảng 1395 cm^{-1} và 1625 cm^{-1} lần lượt được gán cho độ giãn đối xứng C-N và độ giãn vòng C-C [12].

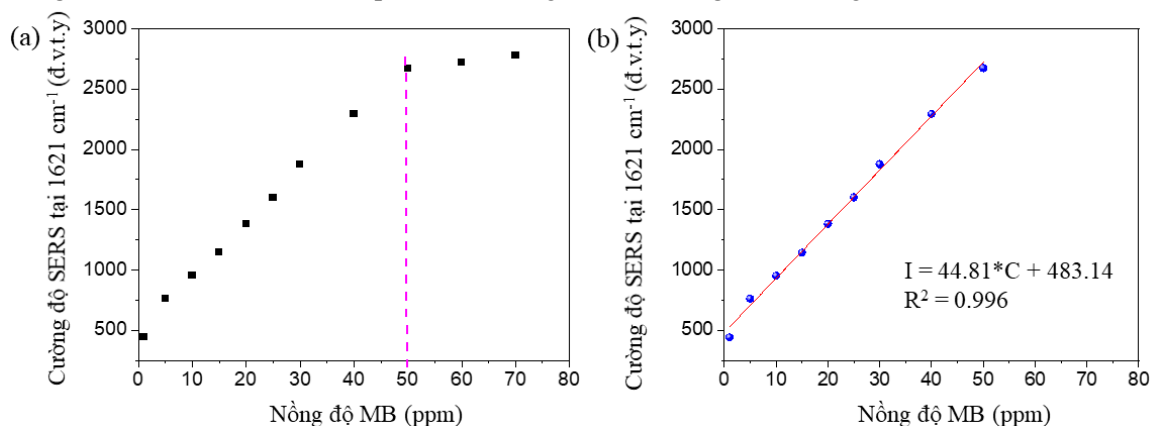
Phổ Raman của MB có nồng độ 70 ppm trên các đế nano PtNPs thu được thể hiện trong Hình 3(c). Kết quả cho thấy các đỉnh Raman đặc trưng của MB có cường độ cao so với trường hợp chỉ có bột MB thuần trên đế thủy tinh, điều này chứng tỏ có sự tăng cường đáng kể khi có MB tương tác hiệu quả với bề mặt các nano PtNPs. Cường độ vạch phổ đặc trưng mạnh nhất tại vị trí 1621 cm^{-1} đạt đến 2776 trong khi tín hiệu MB trên đế thủy tinh đạt xấp xỉ 500, như vậy cường độ tăng khoảng 5,5 lần. So sánh về cường độ Raman của MB trên các loại đế nano PtNPs khác nhau thì đế $\text{H}_2\text{PtCl}_6_200$ cho tín hiệu SERS tốt nhất, do đó chúng tôi chọn mẫu này để đánh giá khả năng phát hiện của MB.



Hình 4. (a) Phổ SERS của MB trên đế nano $\text{H}_2\text{PtCl}_6_200$ với dải từ 400 cm^{-1} đến 1800 cm^{-1} , (b) Phổ SERS của MB trên đế nano $\text{H}_2\text{PtCl}_6_200$ với dải từ 1500 cm^{-1} đến 1700 cm^{-1} , (c) Phổ SERS của MB trên đế nano $\text{H}_2\text{PtCl}_6_200$ ở nồng độ MB 0,5 ppm

Sự phụ thuộc của cường độ SERS của MB trên đế nano PtNPs (mẫu $\text{H}_2\text{PtCl}_6_200$) theo nồng độ được thể hiện trong Hình 4 (a), (b), (c). Ở đây một dãy các dung dịch MB có nồng độ 0,5 ppm đến 70 ppm được chuẩn bị và tiến hành đo phổ Raman trên đế $\text{H}_2\text{PtCl}_6_200$. Kết quả cho thấy tín hiệu Raman giảm dần khi nồng độ của MB giảm. Hình 4(c) cho thấy vạch đặc trưng của MB có nồng độ 0,5 ppm ở 1621 cm^{-1} vẫn cho tín hiệu rất rõ, tuy nhiên các đỉnh tại vị trí 593 cm^{-1} ; 1072 cm^{-1} ; 1155 cm^{-1} ; 1303 cm^{-1} bị mất, nếu chấp nhận một cách gần đúng thì có thể coi 0,5 ppm là nồng độ nhỏ nhất để có thể còn phát hiện được MB bằng đế SERS chứa nano PtNPs, hay giới hạn phát hiện MB là 0,5 ppm. Khoảng xác định và phương trình hồi quy tuyến tính của MB được xây dựng dựa trên vạch đặc trưng có cường độ lớn nhất tại vị trí số sóng là 1621 cm^{-1} , kết quả được thể hiện trong Hình 5. Hình 5(a) cho thấy khi nồng độ MB lớn hơn 50 ppm thì mối quan hệ giữa

cường độ của tín hiệu SERS tại đỉnh 1621 cm^{-1} và nồng độ MB không còn tuyến tính hay giới hạn tuyến tính là 50 ppm. Hình 5(b) cho thấy mối tương quan tuyến tính giữa cường độ SERS và nồng độ MB rất tốt với giá trị $R^2 = 0,9962$. Phương trình hồi quy tuyến tính biểu diễn mối quan hệ giữa cường độ SERS (I_{sers}) của peak tại 1621 cm^{-1} và nồng độ MB là $I_{\text{sers}} = 44,819 \times C_{\text{MB}} + 483,14$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,996$. Kết quả đã chỉ ra rằng các nano PtNPs hoàn toàn có thể dùng làm cảm biến hoá học để phân tích lượng vết MB trong môi trường.



Hình 5. (a) Tín hiệu Raman tại vị trí 1621 cm^{-1} của MB từ nồng độ 1 ppm đến 70 ppm; (b) Đường tuyến tính phụ thuộc giữa cường độ Raman với nồng độ MB tại vị trí 1621 cm^{-1}

4. Kết luận

Các nano Platinum có dạng hình cầu đã được chế tạo thành công với đường kính từ 4 -5 nm khá đồng đều với độ sạch cao thể hiện qua phổ hấp thụ có một cực đại duy nhất $\sim 292\text{ nm}$ và phổ tán sắc năng lượng (EDX). Kết quả khảo sát cũng đã chỉ ra lượng tiền chất ban đầu H_2PtCl_6 hầu như không ảnh hưởng đến hình dạng và kích thước hạt khi tổng hợp bằng phương pháp oxi hoá khử. Các nano PtNPs được sử dụng làm để SERS như những cảm biến Raman có khả năng phát hiện MB một cách định lượng trong khoảng nồng độ từ 0,5 đến 50 ppm với phương trình hồi quy tuyến tính tại đỉnh 1621 cm^{-1} là $I_{\text{sers}} = 44,819 \times C_{\text{MB}} + 483,14$; hệ số tương quan $R^2 = 0,996$ và giới hạn phát hiện đến 0,5 ppm. Như vậy các nano Pt có thể đáp ứng làm các để SERS phát hiện MB trong môi trường. Trong những nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi sẽ tiếp tục nghiên cứu sâu hơn về tăng cường SERS, về tương tác điện tử giữa chất mẫu với để SERS và có thể tiếp tục thử nghiệm phát hiện các chất hữu cơ độc hại khác trên hệ vật liệu nano Pt này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. Oz, D. E. Lorke, M. Hasan, and G. A. Petroianu, "Cellular and molecular actions of methylene blue in the nervous system," *Medicinal Research Reviews*, vol. 31, no. 1, pp. 93 - 117, 2011.
- [2] G. Muthuraman and T. T. Teng, "Extraction and recovery of rhodamine B, methyl violet and methylene blue from industrial wastewater using D2EHPA as an extractant," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 15, no. 6, pp. 841 - 846, 2009.
- [3] R. S. Razmara, A. Daneshfar, and R. Sahrai, "Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid-liquid extraction," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 17, no. 3, pp. 533 - 536, 2011.
- [4] T. T. H. Pham, X. H. Vu, D. D. Nguyen, T. T. Tran, V. T. Nguyen, D. T. Tran, M. T. Pham, and X. C. Nguyen, "The structural transition of bimetallic Ag-Au from core/shell to alloy and SERS application," *RSC Advances*, vol. 10, pp. 24577 - 24594, 2020.
- [5] X. H. Vu, D. D. Nguyen, T. T. H. Pham, T. T. Tran, N. X. Ca, P. T. Tho, D. V. Nguyen, and V. D. Phan, "The sensitive detection of methylene blue using silver nano decahedra prepared through a photochemical route," *RSC Advances*, vol. 10, pp. 38974 - 38988, 2020.

-
- [6] G. Xu, J. Zhong, L. Dai, B. Wu, T. Ding, J. J. Zhu, H. Lin, H. L. Chen, C. Y. Shen, and Y. Jiang, "Determination of Methylene Blue Residues in Aquatic Products by Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry," *Journal of Separation Science*, vol. 32, no. 23–24, pp. 4193–4199, 2009.
- [7] F. C. Chang, J. W. Huang, and C. H. Chen, "Au–Pt–Pd spherically self-assembled nano-sieves as SERS sensors," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 843, pp. 1558 - 1585, 2020.
- [8] X. Fan, W. Zheng, and D. J. Singh, "Light scattering and surface plasmons on small spherical particles," *Light: Science and Applications*, vol. 3, pp. 1–14, 2014.
- [9] C. Huff, E. Biehler, Q. Quach, J. M. Long, and T. M. Abdel-Fattah, "Synthesis of highly dispersive platinum nanoparticles and their application in a hydrogen generation reaction," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 610, pp. 1-6, 2021, Art. no. 125734.
- [10] M. Bekmezci, H. Ozturk, M. Akin, R. Bayat, F. Sen, R. Darabi, and H. Karimi-Maleh, "Bimetallic Biogenic Pt-Ag Nanoparticle and Their Application for Electrochemical Dopamine Sensor," *Biosensors*, vol. 13, no. 531, pp. 1-10, 2023.
- [11] M. Kun'ichi, S. Shuichi, Y. Masaru, and T. Yumi, "HRTEM structural characterization of platinum nanoparticles loaded on carbon black particles using focused ion beam milling," *Materials Letters*, vol. 237, pp. 96-100, 2019.
- [12] C. Li, Y. Huang, K. Lai, B. A. Rasco, and Y. Fan, "Analysis of trace methylene blue in fish muscles using ultra-sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy," *Food Control*, vol. 65, pp. 99–105, 2016.