

# Ứng dụng vật liệu nano bạc – vàng với cấu trúc lõi – vỏ trong cảm biến sợi quang phát hiện dư lượng thuốc bảo vệ thực vật

Nguyễn Trần Trúc Phương<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Bảo Trân<sup>2,3</sup>, Đinh Đức Anh<sup>1</sup>, Trần Thị Như Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện Kỹ thuật Công nghệ cao NTT, Trường Đại học Nguyễn Tất Thành

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>3</sup>Trung tâm Nghiên cứu Vật liệu Cấu trúc Nano và Phân tử, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

\*nttphuong@ntt.edu.vn

## Tóm tắt

Các biện pháp theo dõi và kiểm tra dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong nông sản đóng vai trò rất quan trọng trong sự phát triển của ngành nông nghiệp Việt Nam. Trong nghiên cứu này, cảm biến sợi quang đã được phát triển dựa trên nền vật liệu nano bạc – vàng với cấu trúc lõi – vỏ (Ag@Au NPs). Các hạt vật liệu Ag@Au NPs được chế tạo bằng phương pháp khử hóa học với kích thước hạt khoảng 80 nm được phủ trên lõi của sợi quang thông qua liên kết đặc biệt của Ag, Au với nhóm –NH<sub>2</sub>. Giới hạn phát hiện của cảm biến này thử nghiệm với thuốc thử quinalphos đạt  $3,043 \times 10^{-12}$  M. Các kết quả trong nghiên cứu này góp phần đặt nền móng cho sự phát triển của cảm biến quang học trong lĩnh vực nông nghiệp và nhiều lĩnh vực khác.

Nhận 15/05/2024

Được duyệt 11/07/2024

Công bố 28/08/2024

## Từ khóa

cảm biến quang học, nano bạc, nano vàng, quinalphos, dư lượng, nông nghiệp

© 2024 Journal of Science and Technology - NTTU

## 1 Giới thiệu

Trong những năm gần đây, sự phát triển nhanh chóng của các ngành khoa học và công nghệ trong lĩnh vực chẩn đoán y sinh [1], công nghiệp thực phẩm [2], kiểm soát ô nhiễm môi trường [3] và phát hiện chất cần phân tích trong sinh học, hóa học [4] đã dẫn đến nhu cầu ngày càng cao về cảm biến. Do đó, các hướng nghiên cứu mới về công nghệ cảm biến đã được triển khai và mở rộng như cảm biến tăng cường huỳnh quang, cảm biến so màu, cảm biến điện trở. Một trong các công nghệ cảm biến đang được quan tâm hiện nay là cảm biến dựa trên hiện tượng cộng hưởng plasmon bề mặt (SPR) và cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ (LSPR) [5-7]. Vàng (Au), bạc (Ag) là hai vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng cảm biến như cảm biến plasmonics [8], y sinh học, quang xúc tác [9], và cảm biến hóa học [10]. Trong đó, vật liệu lai Ag – Au cấu trúc lõi – vỏ cho thấy nhiều ưu điểm hơn so với vật liệu đơn thành phần. Sự

tương tác ở bề mặt tiếp xúc giữa 2 vật liệu Ag và Au dẫn đến sự thay đổi về vị trí và hình dạng của đỉnh plasmon của vật liệu này so với vật liệu đơn thành phần. Dựa trên tỉ lệ giữa bán kính lõi và vỏ có thể dễ dàng điều chỉnh vị trí của đỉnh plasmon phù hợp với các ứng dụng khác nhau.

Hiện nay, việc kết hợp sợi quang trong cảm biến quang học cho thấy ưu điểm trong việc tăng cường độ nhạy và thu nhỏ kích thước của các cảm biến quang học. Cảm biến sợi quang oxy (FOS) có kích thước micromet dựa vào quá trình dập tắt huỳnh quang của thuốc nhuộm ruthenium trong nền acrylamide ứng dụng trong phát hiện nồng độ glucose đã được xác định [11]. Mặc dù phương pháp này thu được thời gian phản hồi cực ngắn cùng với những ưu điểm về kích thước cảm biến như dễ tích hợp vào các thiết bị di động, lượng mẫu sử dụng thấp, nó cũng có một số nhược điểm như yêu cầu về việc trang bị bộ nhân quang và bộ đếm photon dẫn đến giá thành cao. Thêm vào đó, hạn chế lớn nhất của phép

đo huỳnh quang là các nhãn huỳnh quang thường sử dụng các hợp chất hữu cơ có độc tính cao và thời gian tồn tại hạn chế của các phân tử huỳnh quang. Do đó, cảm biến sợi quang dựa trên LSPR là một chiến lược cải tiến hiệu quả để khắc phục những nhược điểm này. Trong nghiên cứu này, cảm biến sợi quang sử dụng vật liệu lai cấu trúc lõi vỏ Ag@Au NPs cho thấy tiềm năng phát triển cao ứng dụng trong các lĩnh vực nông nghiệp phát hiện dư lượng thuốc bảo vệ thực vật với giới hạn phát hiện đạt được đối với thuốc thử quinalphos tới  $3,043 \times 10^{-12}$  M. Những kết quả này góp phần chứng minh tiềm năng ứng dụng của cảm biến quang học sợi quang nhằm đáp ứng nhu cầu ngày càng cao của nhiều lĩnh vực khác nhau, không chỉ trong nông nghiệp.

## 2 Thực nghiệm

### 2.1 Hóa chất

Axit tetrachloroauric (III) ( $\text{HAuCl}_4$ , > 99 %), Bạc nitrate ( $\text{AgNO}_3$ , 99 %), (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES, 99 %), ethylene glycol (EG,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , 99,8 %), polyvinylpyrrolidone (PVP,  $M_w \sim 55\,000$ ), sodium sulfide nonahydrate natri sulfide ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , > 98 %), Quinalphos ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_3\text{PS}$ ) được cung cấp bởi Sigma Aldrich (USA). Sodium hydroxide (NaOH, 96 %), ethanol (EtOH,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,8 %) được mua bởi Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd. (China). Polydimethylsiloxane (PDMS, Sylgard 184, Dow Corning Co., USA). Sợi quang đa mode (khẩu độ số 0,37, JFTLH-Polymicro Technologies) với đường kính lõi 200  $\mu\text{m}$  được cung cấp bởi Thorlabs (USA).

### 2.2 Các phương pháp phân tích

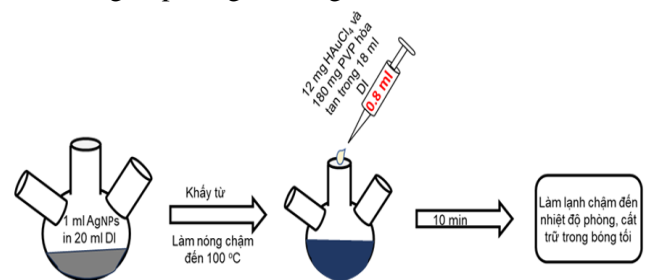
Phổ UV-vis thu được bằng máy quang phổ UV-vis/NIR V-730 (JASCO, Tokyo, Japan) dùng xác định tính chất quang học của các hạt nano bạc – vàng (Ag@Au NPs) trong vùng bước sóng (300-1000) nm. Máy đo nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance với bức xạ Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54178$  Å) được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu trong vùng từ (35-85) độ. Kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (Hitachi S-4800, Japan) được sử dụng để quan sát hình dạng, kích thước và sự phân bố của Ag@Au NPs trên đế thủy tinh. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được thu nhận từ máy Hitachi S-4800 (Japan) được sử dụng phân tích thành phần nguyên tố. Kính hiển vi điện tử truyền qua (The JEOL JEM 2010) với điện áp gia tốc 200 KV và độ phân giải điểm 0,19 nm đã được sử dụng để xác định hình thái và cấu trúc vật liệu.

## 2.3 Chế tạo vật liệu nano Ag@Au NPs

### 2.3.1 Tổng hợp dung dịch nano bạc (Ag NPs)

Dung dịch nano bạc (Ag NPs) được tổng hợp bằng phương pháp khử hóa học theo qui trình được công bố trước đó của nhóm nghiên cứu [12]. Cụ thể, 90 mg PVP được thêm vào 15 mL EG chứa trong bình cầu, sau khi bình cầu này được gia nhiệt đến 170 °C, 1 mL dung dịch EG chứa 96 mg  $\text{AgNO}_3$  và 70  $\mu\text{L}$   $\text{Na}_2\text{S}$  được thêm nhanh vào. Sau đó, bình cầu phản ứng tiếp tục được duy trì tại nhiệt độ 170 °C trong 100 phút trước khi được làm nguội đến nhiệt độ phòng. Khuấy từ được thực hiện liên tục với tốc độ 450 vòng/phút trong suốt quá trình phản ứng xảy ra. Sau khi dung dịch được làm nguội đến nhiệt độ phòng, các hạt trong dung dịch sẽ được làm sạch bằng máy ly tâm ba lần trong dung môi acetone với tốc độ 5 000 vòng/phút. Cuối cùng, các hạt Ag NPs được phân tán lại trong 30 mL DI và lưu trữ tại nhiệt độ 4 °C.

### 2.3.2 Tổng hợp dung dịch Ag@Au NPs



**Hình 1** Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp vật liệu Ag@Au NPs

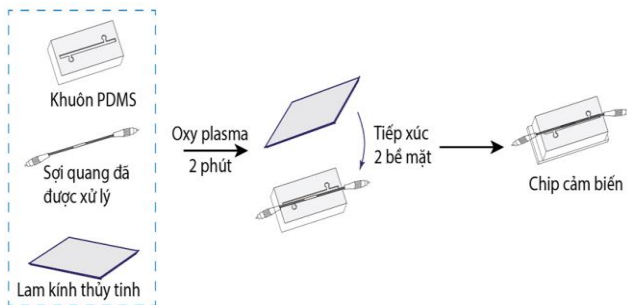
Vật liệu Ag NPs được tạo thêm lớp vỏ Au theo qui trình được mô tả như trong Hình 1 cụ thể như sau: đầu tiên, 20 mL dung dịch Ag NPs được thêm vào bình cầu và được gia nhiệt đến 80 °C trong điều kiện khuấy từ 100 vòng/phút. Sau đó, 0,8 mL dung dịch với tỷ lệ khối lượng các thành phần  $\text{HAuCl}_4$ , PVP,  $\text{H}_2\text{O}$  được thêm vào bình cầu chứa Ag NPs đã chuẩn bị trước đó. Phản ứng tiếp tục được duy trì thêm 10 phút trước khi được làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng và được lưu trữ trong tối tại nhiệt độ 4 °C.

### 2.4 Chế tạo lớp phủ vật liệu Ag@Au NPs trên sợi quang học

Lớp vật liệu Ag@Au NPs được phủ lên bề mặt lớp lõi của sợi quang học theo qui trình sau: đầu tiên, một phần sợi quang học chiều dài khoảng 1 cm được xử lý tách bỏ lớp vỏ bảo vệ bằng máy hàn nhiệt tại nhiệt độ 350 °C và tách bỏ lớp vỏ phản xạ bằng dung dịch acetone và ethanol tỉ lệ 3:1. Sau đó, phần sợi quang đã được xử lý trải qua quá trình biến tính bề mặt bằng oxy plasma

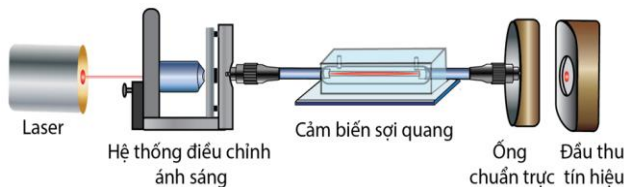
trong 2 phút để tạo nhóm hydroxyl tự do trên bề mặt. Ngay sau đó, sợi quang tiếp tục được ngâm vào dung dịch APTES 3 % trong 2 giờ để tạo nhóm chức amin trên bề mặt. Cuối cùng, phần sợi quang đã được xử lý sẽ được ngâm trong dung dịch Ag@Au NPs trong thời gian khảo sát (4, 6, 8) giờ [4].

**2.5 Chế tạo kênh dẫn cho cảm biến quang học**  
 Kênh dẫn bằng vật liệu PDMS là nơi chứa dung dịch chất phân tích được chế tạo theo qui trình chi tiết như sau: đầu tiên, PDMS được đóng rắn tạo khuôn gồm một kênh dẫn và hai đầu dẫn dung dịch cần phân tích vào kênh. Sau đó, bề mặt khuôn PDMS và lam kính thủy tinh đã được xử lý trong môi trường oxy plasma trong 2 phút (để tạo nhóm chức -OH tự do trên bề mặt) được cho tiếp xúc với nhau để tạo thành kênh dẫn vi lỏng hoàn chỉnh, Hình 2 [13].



**Hình 2** Qui trình chế tạo kênh dẫn vi lỏng cho cảm biến quang học.

**2.6 Đánh giá khả năng phát hiện quinalphos của cảm biến quang học**



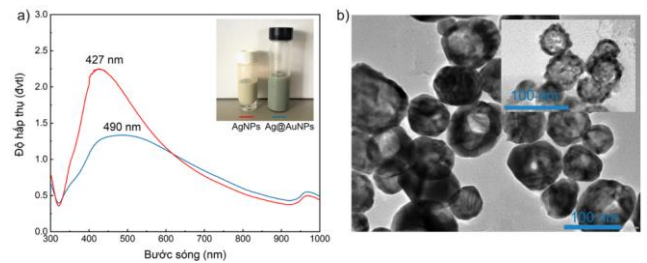
**Hình 3** Sơ đồ mô tả hệ cảm biến quang học.

Hệ cảm biến quang học đã thiết lập được mô tả trong Hình 3 [14] bao gồm một nguồn laser có bước sóng 633 nm, một hệ thống điều chỉnh cho phép điều chỉnh laser đi vào sợi quang, và một cảm biến quang học dùng để thu nhận tia laser sau khi truyền qua sợi quang. Ánh sáng laser từ nguồn phát sẽ đi qua hệ thống điều chỉnh đi vào sợi quang và truyền qua khu vực cảm biến, cuối cùng sẽ được thu nhận bằng cảm biến quang học. Cường độ laser được ghi nhận trong 60 giây tương ứng với 60 điểm dữ liệu liên tục cho mỗi nồng độ quinalphos. Dung dịch chất phân tích quinalphos có nồng độ từ (0 – 10<sup>-7</sup>) M sẽ được bơm liên tục qua kênh

dẫn vi lỏng để đánh giá sự biến đổi của công suất laser truyền qua sợi quang theo nồng độ quinalphos.

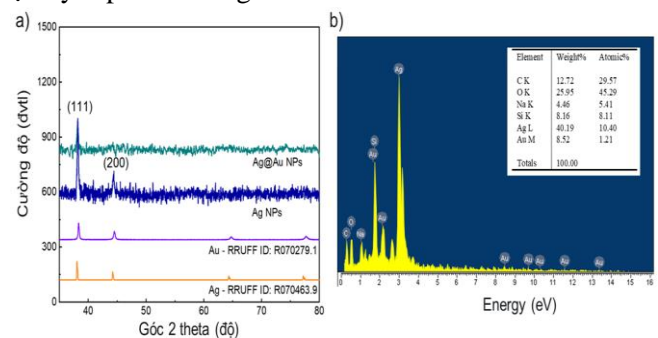
**3 Kết quả và thảo luận**

**3.1 Tính chất của hạt nano**



**Hình 4** a) Phổ UV-vis của dung dịch Ag NPs và Ag@Au NPs, b) ảnh TEM của Ag@Au NPs.

Kết quả phổ UV-vis trong Hình 4a cho thấy bước sóng hấp thụ cực đại của dung dịch Ag NPs tại bước sóng 427 nm. Sau khi được tạo thêm lớp vỏ Au, bước sóng hấp thụ cực đại của dung dịch có một sự dịch chuyển đỏ sang bước sóng 490 nm, đồng thời đỉnh hấp thụ mở rộng hơn trải dài về vùng có bước sóng dài ứng với đỉnh plasmon của Au. Điều này chứng minh được sự hình thành của thành phần lớp vỏ Au trong dung dịch. Bên cạnh đó, không quan sát thấy đỉnh hấp thụ đặc trưng cho các hạt nano vàng, điều này gián tiếp chứng minh sự hình thành vật liệu lai đồng nhất và không có sự hình thành các hạt nano vàng riêng lẻ [15]. Vật liệu Ag@Au NPs đã được chứng minh có cấu trúc lõi vỏ thông qua ảnh TEM ở Hình 4b. Các hạt Ag@Au NPs có dạng hình cầu, kích thước trung bình khoảng 80 nm tương ứng với độ dày lớp vỏ khoảng 8 nm.

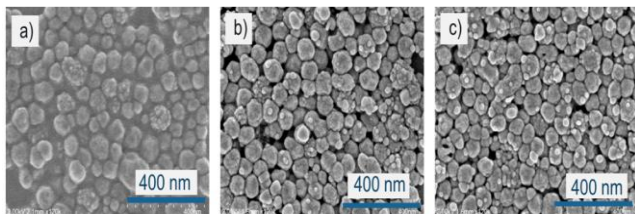


**Hình 5** a) Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Ag NPs và Ag@Au NPs; b) Phổ EDX của mẫu Ag@Au.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu Ag NPs và Ag@Au NPs được quan sát từ giản đồ XRD trong Hình 5a. Mẫu Ag NPs cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của Ag tại góc theta 38° và 44° tương ứng với các mặt mạng (111), (200) [16]. Đối với mẫu Ag@Au NPs chỉ quan sát thấy một đỉnh nhiễu xạ đặt trung của Ag và Au tại 38° (so

sánh với phổ chuẩn của Au và Ag từ ngân hàng dữ liệu RRUFF). Việc không quan sát được các đỉnh nhiễu xạ khác của Ag, Au ngoại trừ đỉnh nhiễu xạ ở  $38^\circ$  có thể là do lớp vỏ Au quá mỏng khoảng 8 nm (đo từ ảnh TEM) nên chỉ có thể quan sát được dưới dạng một đỉnh nhiễu xạ tại  $38^\circ$ . Thật vậy, chúng tôi tham khảo và so sánh với các tài liệu nghiên cứu khác, các hạt vật liệu lai  $\text{Ag}_{\text{core}} - \text{Au}_{\text{shell}}$  cho thấy các đỉnh nhiễu xạ XRD có cường độ thấp hơn nhiều lần so với các vật liệu Ag đơn lẻ, các đỉnh nhiễu xạ khác hầu như không nhìn thấy được ngoại trừ đỉnh ở  $38^\circ$  [17]. Kết quả phổ EDX được trình bày trong Hình 5b, kết hợp với kết quả TEM (Hình 4b) đã chứng minh sự hình thành của cấu trúc lai hóa lõi – vỏ của hai vật liệu Ag và Au.

### 3.2 Tính chất của lớp phủ Ag@Au NPs trên sợi quang học



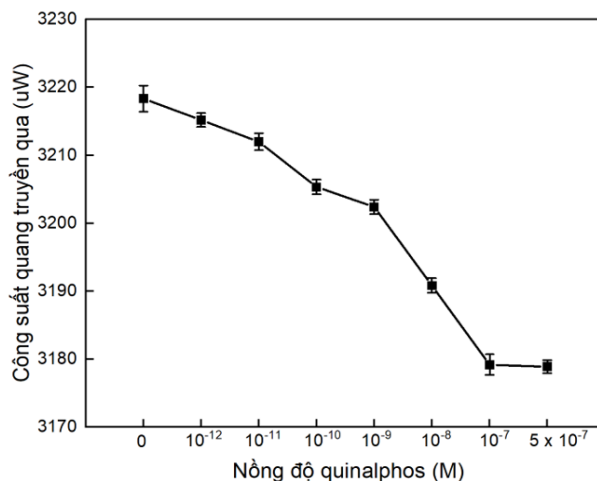
**Hình 6** Ảnh SEM của lớp phủ Ag@Au NPs trên nền  $\text{SiO}_2$  theo thời gian (4, 6, 8) giờ.

Ảnh SEM của lớp phủ Ag@Au NPs trên đế thủy tinh theo thời gian (4, 6 và 8) giờ tương ứng, lần lượt trong Hình 6, cho thấy sự phân bố các hạt Ag@Au NPs trên bề mặt cảm biến. Như quan sát trong Hình 6a, các hạt Ag@Au NPs tại thời gian ngâm 4 giờ có độ bao phủ bề mặt thấp, nhiều khoảng trống trên bề mặt để được quan sát thấy trong khi hai mẫu tương ứng với thời gian ngâm 6 giờ và 8 giờ (Hình 6b, c) các hạt Ag@Au NPs bao phủ với mật độ cao hơn. Nhiều nghiên cứu chứng minh khoảng cách giữa các hạt Ag@Au NPs trên bề mặt cảm biến (nano gap) ảnh hưởng lớn đến cường độ plasmon sinh ra [18]. Do đó, điều kiện chế tạo lớp phủ ở thời gian ngâm 6 giờ được lựa chọn để tối ưu hóa hiệu suất và thời gian chế tạo cảm biến.

### 3.3 Đánh giá khả năng phát hiện quinalphos của hệ cảm biến

Cảm biến quang học sợi quang được thử nghiệm với thuốc thử quinalphos từ nồng độ  $10^{-12}$  M đến  $5 \times 10^{-7}$  M với kết quả trình bày trong Hình 7 cho thấy năng lượng đầu ra giảm phi tuyến khi nồng độ quinalphos tăng dần. Hệ thống cảm biến dựa trên sự thay đổi cường độ ánh sáng đầu ra do sự thay đổi chỉ số khúc xạ của dung dịch chất phân tích theo các nồng độ khác nhau.

Chỉ số khúc xạ là một trong những yếu tố dẫn đến sự thay đổi điều kiện cộng hưởng LSPR và nguyên nhân chính gây ra sự thay đổi đáng kể ở tín hiệu đầu ra.



**Hình 7** Sự phụ thuộc của công suất quang đầu ra theo nồng độ quinalphos trên nền vật liệu Ag@Au NPs.

Khi nồng độ quinalphos được bơm qua kênh dẫn vi lỏng tăng lên, số lượng phân tử quinalphos hấp thụ lên bề mặt cảm biến của cảm biến sợi quang cũng tăng lên [19]. Điều này gây ra những thay đổi trong điều kiện cộng hưởng plasmon. Bởi vì số lượng dao động hấp thụ trên một đơn vị thể tích tăng lên gây ra sự tổn thất năng lượng ánh sáng khi nó truyền qua sợi quang. Ngoài ra, số lượng dao động hấp thụ tỷ lệ thuận với nồng độ các phân tử gắn trên bề mặt cảm biến của sợi quang. Vì vậy, công suất truyền quang bị suy giảm khi nồng độ quinalphos tăng lên. Cụ thể, khi nồng độ quinalphos tăng từ ( $0 - 10^{-7}$ ) M thì tín hiệu đầu ra giảm  $40 \mu\text{W}$ . Đó là hiệu ứng plasmonic của sự tổn thất năng lượng được tăng cường bởi nhiều phản xạ ánh sáng dẫn dọc theo lõi của cảm biến sợi được phủ Ag@Au NPs [20]. Giới hạn phát hiện (LOD) của quinalphos tính toán đạt  $3,043 \times 10^{-12}$  M. Kết quả này tạo cơ sở nền cho việc phát triển và ứng dụng cảm biến quang học trong việc phát hiện và theo dõi chất phân tích tại nồng độ thấp. Cảm biến quang học được đề xuất trong nghiên cứu này cho thấy sự cải thiện rõ rệt về LOD so với một số cảm biến được báo cáo trước đó như trong báo cáo của Pang và các cộng sự [21], với nghiên cứu phát triển thiết bị dựa trên sợi nano tổng hợp vi lỏng và luminol có khả năng điều khiển đạt LOD là 0,035 mg/L trong thời gian phản hồi là 30 giây. Trong một nghiên cứu khác, vật liệu cacbon quantum dot được kết hợp với  $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$  dựa trên bột tắt huỳnh quang đạt LOD là 0,3 nM trong khoảng

(0-16)  $\mu\text{M}$  [22]. Có thể thấy cảm biến quang học đang dần chứng minh sự thống trị trong lĩnh vực cảm biến với độ nhạy cao và khả năng đáp ứng các yêu cầu ngày càng tăng về độ nhạy trong các lĩnh vực khác nhau.

#### 4 Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu Ag@Au NPs bằng phương pháp khử hóa học ứng dụng trong cảm biến quang học ứng dụng trong phát hiện chất hữu cơ quinalphos tại nồng độ thấp. Vật liệu Ag@Au NPs được tổng hợp có dạng hình cầu với cấu trúc lõi vỏ có kích thước khoảng 80 nm được chứng minh qua hình ảnh TEM. Đồng thời, các tính chất về cấu trúc tinh thể, tính chất quang của vật liệu cũng được chứng minh qua các kết quả phân tích XRD, và UV-

vis. Cảm biến quang học sợi quang được chế tạo thành công sử dụng vật liệu PDMS làm kênh dẫn dung dịch chất phân tích với phủ lớp vật liệu Ag@Au NPs, và LOD đạt  $3,043 \times 10^{-12}$  M. Kết quả này được đánh giá cao trong khả năng phát hiện quinalphos so với một số các cảm biến đã được nghiên cứu và báo cáo trước đó. Đây là một trong những cơ sở tạo tiền đề cho những nghiên cứu phát triển ứng dụng, đáp ứng nhu cầu trong các lĩnh vực khác nhau.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ – Đại học Nguyễn Tất Thành, mã đề tài 2024.01.28/HĐ-KHCN.

#### Tài liệu tham khảo

1. G. Rong, S. R. Corrie, and H. A. Clark. (2017). In vivo biosensing: progress and perspectives. *ACS Sensors*, 2, 327-338, doi: 10.1021/acssensors.6b00834.
2. D. SHANKARAN, K. GOBI, and N. MIURA. (2006). Recent advancements in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121, 1, doi: 10.1016/j.snb.2006.09.014.
3. E. Mauriz, A. Calle, A. Abad, A. Montoya, A. Hildebrandt, D. Barceló, & L. Lechuga. (2006). Determination of carbaryl in natural water samples by a surface plasmon resonance flow-through immunosensor, *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 11, 2129-2136, doi: 10.1016/J.BIOS.2005.10.013.
4. V. T. Huong, N. T. T. Phuong, N. T. Tai, N. T. An, V. D. Lam, D. H. Manh et al. (2021). Gold Nanoparticles Modified a Multimode Clad-Free Fiber for Ultrasensitive Detection of Bovine Serum Albumin. *Journal of Nanomaterials*, 12356, doi: 10.1155/2021/5530709.
5. J. Homola. (2003). Present and future of surface plasmon resonance biosensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 377, 3, 528-539, doi: 10.1007/s00216-003-2101-0.
6. K. Yoshimoto, M. Nozawa, S. Matsumoto, T. Echigo, S. Nemoto, T. Hatta, & Y. Nagasaki. (2009). Studies on the adsorption property and structure of polyamine-ended poly(ethylene glycol) derivatives on a gold surface by surface plasmon resonance and angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 25(20), 12243-12249. doi: 10.1021/la901143h.
7. J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz. (1999). Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54, 3 – 15. doi: 10.1016/S0925-4005(98)00321-9.
8. H. Liu, T. Liu, L. Zhang, L. Han, C. Gao, and Y. Yin. (2015). Etching-Free Epitaxial Growth of Gold on Silver Nanostructures for High Chemical Stability and Plasmonic Activity. *Advanced Functional Materials*, 25, 34, 5435-5443, doi: 10.1002/adfm.201502366.

9. K. Sytwu, M. Vadai, and J. A. Dionne. (2019). Bimetallic nanostructures: combining plasmonic and catalytic metals for photocatalysis. *Advances in Physics*, 4, 1. doi: 10.1080/23746149.2019.1619480.
10. T. Ung Thi Dieu and L. Nguyen Quang. (2020). Fast and sensitive detection of carbaryl pesticide trace by using 2D-arrays of Au and Au/Ag core/shell nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 1, doi: 10.1088/2043-6254/ab6c5f.
11. Z. Rosenzweig and R. Kopelman. (1996). Analytical properties of miniaturized oxygen and glucose fiber optic sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 36, 1-3, 475-483, 1996, doi: 10.1016/S0925-4005(97)80116-5.
12. N. T. T. Phuong, D. V. Quang, L. V. Hieu, T. N. Bach, B. X. Khuyen, T. T. K. Hanh et al. (2022). Functionalized silver nanoparticles for SERS amplification with enhanced reproducibility and for ultrasensitive optical fiber sensing in environmental and biochemical assays. *RSC Advances*, 12, 48, 31352–31362. doi: 10.1039/D2RA06074D.
13. V. T. Tran, N. H. T. Tran, T. T. Nguyen, W. J. Yoon, and H. Ju. (2018). Liquid Cladding Mediated Optical Fiber Sensors for Copper Ion Detection. *Micromachines*, 9, 9, doi: 10.3390/MI9090471.
14. T. T. V. Nu, N. H. T. Tran, E. J. Nam, N. T. Tai, W. J. Yoon, S. cho, *et al.* (2018). Blood-based immunoassay of tau proteins for early diagnosis of Alzheimer's disease using surface plasmon resonance fiber sensors. *RSC Advances*, 8, 14, 7855-7862, doi: 10.1039/c7ra11637c.
15. Y. Bu and S. W. Lee. (2015). The characteristic AgcoreAushell nanoparticles as SERS substrates in detecting dopamine molecules at various pH ranges. *International Journal of Nanomedicine*, 10, *Special on diverse applications in Nano-Theranostics*, 47-54, doi: 10.2147/IJN.S88308.
16. B. Das, S. K. Dash, D. Mandal, T. Ghosh, S. Chattopadhyay, S. Tripathy, S. Das, S. K. Dey, D. Das, & S. Roy. (2017). Green synthesized silver nanoparticles destroy multidrug resistant bacteria via reactive oxygen species mediated membrane damage. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(6), 862-876. doi: 10.1016/j.arabjc.2015.08.008.
17. M. Mohsin, M. Jawad, M. A. Yameen, A. Waseem, S. H. Shah, and A. J. Shaikh, (2020). An Insight into the Coating Behavior of Bimetallic Silver and Gold Core-Shell Nanoparticles. *Plasmonics*, 15, 6, 1599-1612, doi: 10.1007/s11468-020-01166-y.
18. P. Gu, W. Zhang, and G. Zhang. (2018). Plasmonic Nanogaps: From Fabrications to Optical Applications. *Advanced Materials Interfaces*, 5, 19, 1800648, doi: 10.1002/ADMI.201800648.
19. V. T. Tran, W. J. Yoon, J. H. Lee, and H. Ju. (2018). DNA sequence-induced modulation of bimetallic surface plasmons in optical fibers for sub-ppq (parts-per-quadrillion) detection of mercury ions in water. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 46, 23894-23902, doi: 10.1039/C8TA08300B.
20. A. K. Sharma and B. D. Gupta. (2006). Influence of temperature on the sensitivity and signal-to-noise ratio of a fiber-optic surface-plasmon resonance sensor. *Applied Optics*, 45, 1, 151-161, doi: 10.1364/AO.45.000151.
21. H. Pang, J. Xie, X. Meng, R. Sun, J. Chen, C. Guo, & T. Zhou. (2024). Portable organophosphorus pesticide detection device based on controllable microfluidic and luminol composite nanofibers. *Journal of Food Engineering*, 364, 111810, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2023.111810.
22. M. K. Bera, L. Behera, and S. Mohapatra. (2021). A fluorescence turn-down-up detection of Cu<sup>2+</sup> and pesticide quinalphos using carbon quantum dot integrated UiO-66-NH<sub>2</sub>. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 624, 126792, doi: 10.1016/J.COLSURFA.2021.126792.

## Application of silver - gold nanomaterials with core - shell structure in fiber optic sensors to detect pesticide residues

Nguyen Tran Truc Phuong<sup>1,\*</sup>, Nguyen Bao Tran<sup>2,3</sup>, Dinh Duc Anh<sup>1</sup>, Tran Thi Nhu Hoa<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hi-Tech Institute, Nguyen Tat Thanh University

<sup>2</sup>Viet Nam National University, Ho Chi Minh City, Viet Nam

<sup>3</sup>Center for Innovative Materials and Architectures (INOMAR), Ho Chi Minh City, Viet Nam

\*nttphuong@ntt.edu.vn

**Abstract** Therefore, measures to help monitor and examine the level of pesticide remains in agricultural products play a vital role in the development of farming industry in Viet Nam. The present study developed an optical fiber sensor based on a core-shell structure of gold-silver material. Ag@Au NPs material particles were synthesized by chemical reduction method with a particle size of about 80 nm and were coated on the core of optical fibers through special bonds of Ag and Au with  $-NH_2$  groups. The detection limit of this sensor tested with quinalphos reagent reached  $3.043 \times 10^{-12}$  M. The results of this study contribute as an essential platform for the development of optical fiber sensors in the agricultural as well as other fields.

**Keywords** LSPR, Optical sensor, nano silver, nano gold, quinalphos.