

SERS SENSOR BASED ON GREEN-SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLES FOR ULTRASENSITIVE DETECTION OF THIRAM IN TEA LEAVES

Dong Thi Linh, Nguyen Van Truong*

TNU - University of Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 28/4/2025 Revised: 30/6/2025 Published: 30/6/2025	In this study, silver nanoparticles were successfully synthesized via a green electrochemical route employing an extract of <i>Houttuynia cordata</i> leaves, and subsequently utilized as a substrate for surface-enhanced Raman scattering to detect trace residues of the pesticide Thiram. The resulting silver nanoparticles displayed predominantly spherical morphology with an average particle diameter of 27.3 nm and exhibited high crystallinity - features that contributed significantly to the enhancement of Raman signal intensity. The sensor achieved an impressive limit of detection of 1.1×10^{-11} M, indicating excellent sensitivity. Assessment of the SERS substrate's repeatability and reproducibility yielded relative standard deviations of 7% and 14.4%, respectively, underscoring the platform's analytical reliability. Application to real samples demonstrated the sensor's practical potential: Thiram was successfully detected in green tea leaf extracts at concentrations as low as 10^{-9} M, with recovery rates ranging from 86% to 128%. These results affirm the sensor's high performance and its promising applicability for rapid, sensitive screening of pesticide residues in agricultural and food products.
KEYWORDS Green synthesis Silver nanoparticles SERS Thiram Tea leaves	

CẢM BIẾN SERS DỰA TRÊN VẬT LIỆU NANO BẠC TỔNG HỢP XANH CHO PHÉP PHÁT HIỆN SIÊU NHẠY THIRAM TRONG LÁ TRÀ

Đông Thị Linh, Nguyễn Văn Trường*

Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 28/4/2025 Ngày hoàn thiện: 30/6/2025 Ngày đăng: 30/6/2025	Trong nghiên cứu này, hạt nano bạc được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa xanh sử dụng dịch chiết lá diếp cá và được ứng dụng làm nền cho cảm biến tán xạ Raman tăng cường bề mặt nhằm phát hiện dư lượng thuốc bảo vệ thực vật Thiram. Vật liệu nano bạc chế tạo được hầu hết có hình cầu với kích thước trung bình 27,3 nm, độ kết tinh cao, giúp tăng cường đáng kể tín hiệu Raman của Thiram. Giới hạn phát hiện tính toán được đạt tới $1,1 \cdot 10^{-11}$ M, cho thấy độ nhạy cao của cảm biến. Phép đo đánh giá độ lặp lại và độ tái lập của nền cảm biến cũng cho kết quả khả quan với độ lệch chuẩn tương đối lần lượt là 7% và 14,4%. Ứng dụng thực nghiệm trên mẫu lá trà xanh cho thấy cảm biến có thể phát hiện Thiram ở nồng độ thấp tới 10^{-9} M với hiệu suất thu hồi dao động từ 86% đến 128%. Kết quả này khẳng định tính khả thi và tiềm năng ứng dụng thực tiễn của cảm biến chế tạo được trong phân tích nhanh dư lượng thuốc bảo vệ thực vật trong sản phẩm nông nghiệp và thực phẩm.
TỪ KHÓA Tổng hợp xanh Hạt nano bạc SERS Thiram Lá trà	

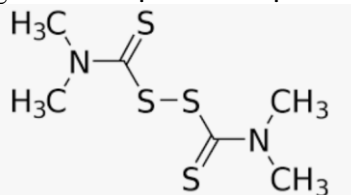
DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.12692>

* Corresponding author. Email: vtnguyen@tnut.edu.vn

1. Giới thiệu

Phổ Raman tăng cường bề mặt (SERS) gần đây đã trở thành một kỹ thuật phân tích tiên tiến và có độ nhạy cao, đặc biệt phát huy hiệu quả trong lĩnh vực an toàn thực phẩm, đáp ứng yêu cầu phát hiện chính xác và siêu nhạy các dư lượng hóa chất độc hại [1]–[4]. Khả năng của SERS trong việc cung cấp thông tin đặc trưng riêng đối với từng loại hóa chất thông qua các phổ dao động Raman của chúng khiến nó đặc biệt hữu ích trong việc phát hiện lượng rất nhỏ của thuốc trừ sâu, thuốc bảo vệ thực vật hoặc các kim loại nặng trong thực phẩm – những chất có thể gây ra các rủi ro nghiêm trọng cho sức khỏe con người dù chỉ tồn tại với nồng độ rất thấp [5], [6]. Tuy nhiên, việc phát hiện chính xác các chất này vẫn còn gặp nhiều thách thức do thành phần phức tạp của thực phẩm gây ra hiện tượng nhiễu. Độ nhạy cao của SERS liên quan đến sự tương tác giữa bức xạ điện từ chiếu tới, các cấu trúc hạt nano và phân tử chất phân tích, trong đó cấu trúc nano đóng vai trò trung tâm trong việc tăng cường hiệu ứng tán xạ Raman. Tín hiệu SERS được tăng cường thông qua hai cơ chế là cơ chế điện từ (EM) và cơ chế hóa học (CM) [7]–[9]. Trong cơ chế tăng cường điện từ, tín hiệu SERS được tăng cường do sự cộng hưởng dao động của các electron trên bề mặt để SERS khi bị kích thích bởi bức xạ laser chiếu tới (cộng hưởng plasmon bề mặt cục bộ LSPR). Chính vì vậy, các hạt nano kim loại quý có cộng hưởng plasmon mạnh như vàng (Au), bạc (Ag), đồng (Cu) thường được sử dụng để làm đế SERS [10]–[12]. Mặc dù hạt nano kim loại Au có cộng hưởng plasmon tốt nhất, phù hợp để chế tạo các cảm biến sinh học do tính tương thích sinh học cao và độc tính thấp, nhưng hạt nano kim loại bạc (AgNPs) lại được đánh giá tiềm năng trong việc chế tạo các cảm biến SERS có chi phí thấp và độ nhạy cao.

Thái Nguyên là địa phương đứng đầu cả nước về diện tích trồng trà với hơn 22 nghìn ha, trong đó có hơn 83% diện tích hiện đang trồng các giống mới, có năng suất và chất lượng cao. Trà Việt Nam chủ yếu được tiêu thụ trong nước và một phần xuất khẩu. Hiện nay, sản phẩm trà của Việt Nam được xuất khẩu đi 74 quốc gia và vùng lãnh thổ trên thế giới. Nhãn hiệu “trà Thái Nguyên” đã được đăng ký bảo hộ độc quyền thành công ở những thị trường như Mỹ, Trung Quốc, Đài Loan, Nga, Nhật Bản, Hàn Quốc và đang được tiến hành ở những thị trường tiềm năng như EU, Trung Đông. Tuy nhiên, trong những năm gần đây, việc xuất khẩu trà gặp nhiều khó khăn do dư lượng thuốc bảo vệ thực vật (BVTV) trong sản phẩm cao. Đầu năm 2023, Việt Nam nhận được cảnh báo về trà xuất khẩu sang Hồng Kông chứa 3 chất cấm và dư lượng thuốc BVTV vượt quá quy định của EU gồm: Chlorfluazuron (0,11 mg/kg); Imidacloprid (0,15 mg/kg) và Chlorpyrifos (0,043 mg/kg). Để nâng cao được giá thành xuất khẩu trà thì chúng ta cần phải đáp ứng được những yêu cầu ngày càng khắt khe về dư lượng thuốc BVTV, dư lượng kháng sinh, nấm mốc, v.v. trong sản phẩm. Vì vậy, song song với việc nâng cao nhận thức của người nông dân trong việc sử dụng thuốc BVTV thì các phương pháp kiểm định tồn dư thuốc BVTV trong sản phẩm nhanh chóng, chính xác và hiệu quả trước khi đưa ra thị trường cũng cần được đặc biệt chú trọng, hạn chế tối đa việc các lô hàng xuất khẩu bị trả lại. Qua khảo sát thực tế quá trình trồng trà tại địa bàn tỉnh Thái Nguyên, Thiram là một trong những loại thuốc BVTV được sử dụng khá nhiều. Hình 1 thể hiện cấu trúc phân tử của Thiram có công thức hóa học $C_6H_{12}N_2S_4$. Đây là một hợp chất thuộc nhóm tetraalkylthiuram sulfide có tác dụng chính là diệt trừ các loại nấm.



Hình 1. Cấu trúc phân tử của Thiram

Những phương pháp xác định dư lượng thuốc BVTV đang được sử dụng hiện nay như sắc ký lỏng, khối phổ đều có chi phí khá cao do thiết bị đắt tiền và tính phức tạp trong việc chuẩn bị mẫu và đo đạc. Trong bài báo này, chúng tôi sử dụng hạt AgNPs được tổng hợp bằng phương pháp

điện hóa xanh sử dụng dịch chiết cây diếp cá để làm chất nền cho cảm biến SERS nhằm phát hiện Thiram trong lá trà và kì vọng rằng đây sẽ là một phương pháp xác định dư lượng thuốc BVTV nhanh chóng, dễ sử dụng và có chi phí thấp.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Thiram được mua từ công ty Sigma Aldrich (Đức). Lá trà tươi và lá diếp cá được thu mua từ chợ địa phương tại tỉnh Thái Nguyên. Hai thanh bạc độ tinh khiết 99% có xuất xứ từ Trung Quốc.

2.2. Phương pháp thực nghiệm

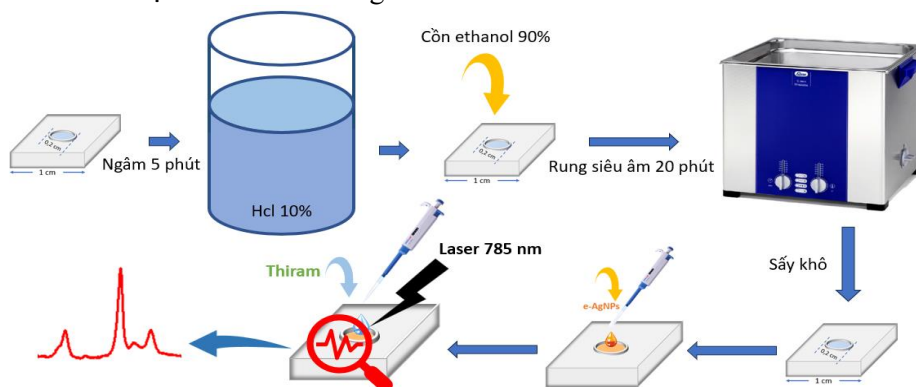
* Phương pháp chế tạo e-AgNPs

e-AgNPs được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa xanh tại phòng thí nghiệm thuộc trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên, như đã được báo cáo trong một số công trình nghiên cứu trước đây [13], [14]. Một lượng 100 g lá diếp cá tươi được rửa sạch hai lần bằng nước cất, sau đó được cắt nhỏ và cho vào một cốc thủy tinh đựng 200 mL nước cất, bọc kín bằng màng bọc nilong và ủ trên máy khuấy từ có gia nhiệt ở nhiệt độ 70 °C trong 60 phút. Dịch chiết thu được được đem ly tâm lọc bỏ cặn và bảo quản trong tủ lạnh ở nhiệt độ 4 °C. Hai thanh bạc độ tinh khiết 99%, kích thước 40 mm × 5 mm × 1 mm được nối vào nguồn một chiều, điện áp 12 V, đặt cách nhau 3 cm trong một cốc chứa 200 mL dịch chiết. Tiến hành điện hóa trong 60 phút, sau đó để dung dịch trong bóng tối thêm 24 giờ để quá trình khử ion Ag⁺ được triệt để.

* Phương pháp chuẩn bị đế SERS

Quy trình chuẩn bị đế SERS được trình bày như trong Hình 2. Đầu tiên, tấm nhôm dày 0,2 cm được cắt thành những miếng hình vuông kích thước 1 cm để làm đế SERS. Chính giữa miếng nhôm, khoan một lỗ đường kính 0,2 cm, sâu khoảng 0,1 cm, tạo thành vùng hoạt động đo SERS. Để chuẩn bị đế SERS, 5 µL dung dịch keo nano bạc được nhỏ thành từng giọt vào vùng hoạt động của đế SERS và được để khô ở nhiệt độ phòng.

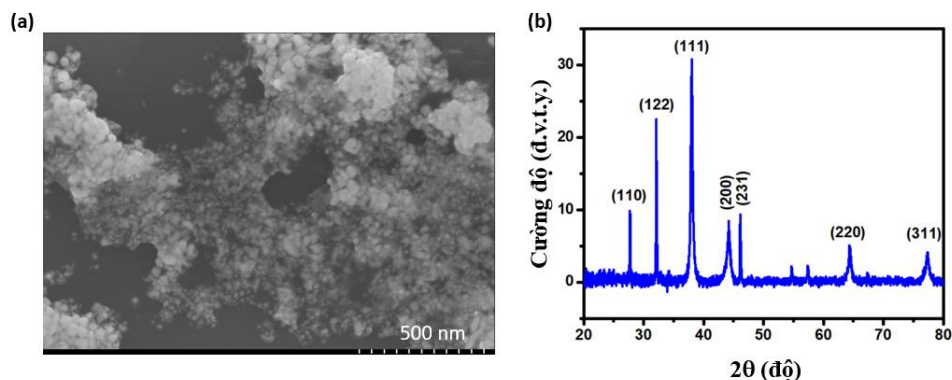
Tiếp theo mẫu phân tích được chuẩn bị như sau: Một lượng 100 g lá trà được giã nhỏ, trộn với 300 mL nước cất, khuấy đều bằng máy trộn vortex và xử lý siêu âm trong 15 phút. Hỗn hợp thu được sau đó được lọc qua giấy lọc và ly tâm để thu phần dịch nổi. Để chuẩn bị mẫu chiết lá trà có pha Thiram, một lượng chính xác dung dịch chuẩn Thiram được thêm vào dịch chiết để tạo thành hỗn hợp dịch chiết lá trà pha Thiram nồng độ từ 10⁻⁴ M đến 10⁻⁹ M. Sau đó, mẫu phân tích sẽ được nhỏ giọt trực tiếp lên vùng hoạt động của đế SERS và được để khô tự nhiên. Phổ SERS được đo bằng hệ thống máy quang phổ Raman MacroRamanTM (Horiba) với vật kính × 100, khẩu độ số 0,90 ở tiêu cự 115 nm và sử dụng laser công suất 45 mW ở góc đo 60°. Bước sóng laser sử dụng là 785 nm. Thời gian phơi sáng cho mỗi phép đo là 15 giây. Phổ Raman cuối cùng thu được sau khi đã hiệu chuẩn với đường cơ sở.



Hình 2. Quy trình chuẩn bị đế SERS với chất nền e-AgNPs và chất phân tích Thiram

3. Kết quả và thảo luận

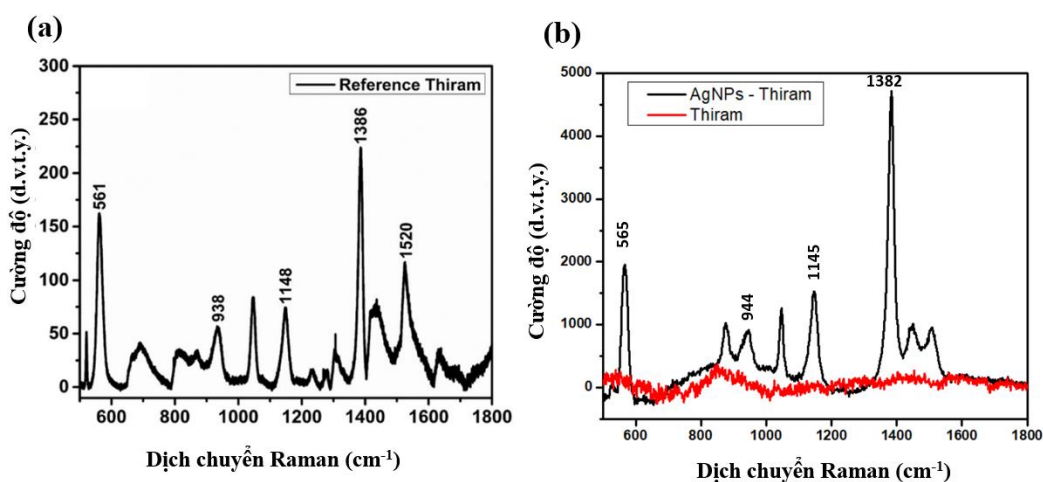
3.1. Hình thái và cấu trúc của e-AgNPs



Hình 3. Ảnh SEM (a) và giản đồ nhiễu xạ XRD (b) của e-AgNPs

Hình thái học và cấu trúc tinh thể của vật liệu e-AgNPs chế tạo bằng phương pháp điện hoá xanh được minh họa trong Hình 3. Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) (Hình 3a) cho thấy vật liệu gồm các hạt nano bạc có hình cầu với kích thước trung bình 27,3 nm, phân bố khá đồng đều và kết tụ thành các cụm xốp. Cấu trúc này đặc biệt thuận lợi cho ứng dụng trong cảm biến SERS do tạo ra nhiều vùng có khả năng khuếch đại tín hiệu Raman. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) (Hình 3b) cho thấy các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại các góc $2\theta \approx 32,4^\circ$; $38,2^\circ$; $44,4^\circ$; $64,7^\circ$ và $77,5^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (111), (200), (220) và (311) của bạc kim loại có cấu trúc lập phương tâm mặt (FCC), phù hợp với thẻ chuẩn JCPDS số 04-0783. Đỉnh (111) có cường độ mạnh nhất, chỉ ra sự định hướng kết tinh ưu tiên theo mặt phẳng này – một đặc điểm quan trọng vì mặt (111) đã được chứng minh là có hoạt tính SERS vượt trội do mật độ điện tử bề mặt cao [15]. Những kết quả trên khẳng định rằng phương pháp điện hoá là một kỹ thuật đơn giản, hiệu quả và thân thiện môi trường để tổng hợp AgNPs có độ kết tinh cao và cấu trúc hình thái tối ưu cho ứng dụng làm nền SERS. Với đặc tính hình thái xốp và mặt phẳng kết tinh ưu thế, vật liệu AgNPs thu được có tiềm năng cao trong việc phát hiện siêu nhạy các phân tử phân tích như dư lượng thuốc bảo vệ thực vật, kháng sinh hay chất độc hại trong mẫu thực phẩm và môi trường.

3.2. Vai trò của e-AgNPs trong việc tăng cường tín hiệu tán xạ Raman của Thiram



Hình 4. (a) Phổ Raman của bột Thiram [10] và (b) phổ SERS Thiram ở nồng độ 10^{-4} M với vật liệu phủ nền e-AgNPs

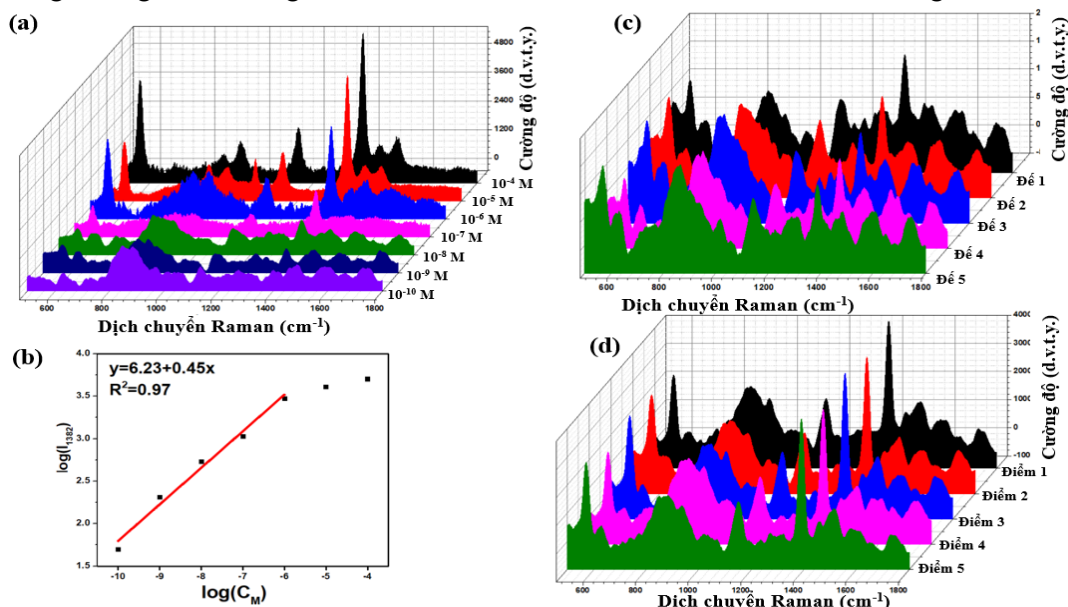
Hình 4a là phổ Raman của Thiram với các dao động đặc trưng ở các vị trí 561, 938, 1148, 1386 và 1520 cm^{-1} . Để khảo sát vai trò của e-AgNPs trong việc tăng cường tín hiệu tán xạ Raman của Thiram, chúng tôi tiến hành tạo đế như trong quy trình đã được trình bày trong Hình 2. Khi nhỏ Thiram lên đế nhôm thông thường, kết quả cho thấy không xuất hiện các đỉnh dao động đặc trưng trong phổ Raman của Thiram như thể hiện bằng đường màu đỏ trong Hình 4a. Tuy nhiên, trên đế nhôm có phủ lớp vật liệu nano e-AgNPs (để SERS), trên phổ SERS của Thiram, các đỉnh phổ đặc trưng đều xuất hiện rõ nét. Đỉnh 565 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo giãn của liên kết S-S và liên kết C-S-S, đỉnh 944 cm^{-1} biểu thị cho dao động kéo giãn C-S và đỉnh 1382 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn của liên kết C-N và mode uốn của liên kết CH_3 [1], [16]. Như vậy, có thể thấy vật liệu e-AgNPs với kích thước hạt trung bình 27,3 nm đã tăng cường mạnh tín hiệu Raman của Thiram. Do đó, dấu vết của loại thuốc BVTV này có thể được phát hiện bằng cảm biến SERS trên nền e-AgNPs.

3.3. Cảm biến SERS dựa trên e-AgNPs nhằm phát hiện Thiram

Hình 5 minh họa khả năng phát hiện Thiram thông qua phép đo SERS với vật liệu nền e-AgNPs được ghi nhận ở các nồng độ khác nhau từ 10^{-4} M đến 10^{-10} M (Hình 5a). Các đỉnh đặc trưng của Thiram rất rõ nét ở các nồng độ cao và bị tù dần khi xuống đến nồng độ thấp (từ 10^{-8} M) trở xuống. Tuy nhiên, vẫn phát hiện được tín hiệu ở nồng độ 10^{-10} M. Kết quả cho thấy đỉnh 1382 cm^{-1} có cường độ lớn nhất và vẫn xuất hiện ngay cả ở những nồng độ thấp. Do vậy, đỉnh này được chọn để phân tích. Giới hạn phát hiện Thiram (LOD) của cảm biến SERS được tính theo công thức (1):

$$\text{LOD} = 10[(Y_{\text{blank}} + 3\text{SD})/Y_{\text{blank}} - A]/B \quad (1)$$

Trong đó, Y_{blank} và SD là giá trị trung bình tín hiệu SERS và độ lệch chuẩn của mẫu trắng. A và B là các hệ số của đường chuẩn $Y = A + B \times \text{Log}(X)$ như được chỉ ra trong Hình 5b. Giá trị LOD tính được trong báo cáo này là $1,1 \cdot 10^{-11}$ M. Mặc dù một số nghiên cứu trước đó đã ghi nhận giới hạn phát hiện Thiram thấp hơn [17], kết quả đạt được trong nghiên cứu này vẫn rất đáng chú ý, do vật liệu nền SERS – e-AgNPs – có thể được tổng hợp dễ dàng từ các loài thực vật địa phương, không cần sử dụng hóa chất đắt tiền và an toàn, thân thiện với môi trường.



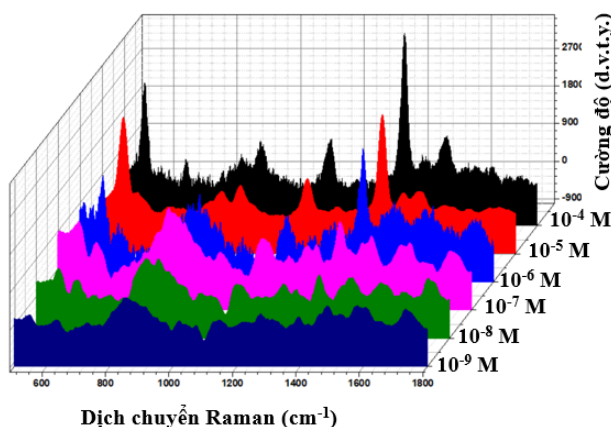
Hình 5. (a) Phổ SERS của Thiram với các nồng độ từ 10^{-4} M đến 10^{-10} M trên nền vật liệu e-AgNPs; (b) Dải tuyến tính tại vị trí 1382 cm^{-1} ; (c) đánh giá độ tái lập thông qua phép đo trên 5 đế khác nhau ở nồng độ 10^{-6} M; (d) đánh giá độ lặp lại của nền thông qua phép đo tại 5 vị trí khác nhau trên cùng một đế ở nồng độ 10^{-5} M

Để đánh giá độ tái lập, phổ SERS được thu nhận trên 5 đế khác nhau (Hình 5c). Kết quả tính toán ở nồng độ 10^{-6} M cho thấy độ lệch chuẩn tương đối $RSD = 14,4\%$. Nhiều báo cáo cho cảm biến SERS phát hiện Thiram ở độ tái lập cao hơn [18]. Điều này có thể là do các thành phần phức tạp có trong dịch chiết thực vật đã ảnh hưởng mạnh lên tín hiệu SERS.

Tính ổn định của đế SERS được đánh giá bằng cách đo 5 điểm trên cùng một đế (Hình 5d). Chúng tôi tính toán ở nồng độ Thiram là 10^{-5} M và thu được kết quả khả quan $RSD = 7\%$. Kết quả này cho thấy độ lặp lại cao của đế SERS trên nền vật liệu e-AgNPs.

3.4. Cảm biến SERS dựa trên AgNPs phát hiện Thiram trong mẫu thực lá trà

Tính khả thi của đế SERS e-AgNPs được đánh giá thông qua khả năng phát hiện Thiram trong mẫu lá trà tươi. Các mẫu lá trà chứa Thiram với nồng độ từ 10^{-4} M đến 10^{-10} M được nhỏ lên đế SERS e-AgNPs, sau đó phổ SERS được thu nhận từ các đế này. Từ phổ raman được biểu diễn trong Hình 6, có thể thấy rằng các đỉnh đặc trưng của Thiram vẫn xuất hiện rõ nét. Đáng chú ý, tại nồng độ 10^{-9} M, đỉnh đặc trưng tại 1382 cm^{-1} của Thiram vẫn còn xuất hiện, tuy nhiên cường độ khá nhỏ. Hiệu suất thu hồi (Recovery) được tính toán và trình bày trong Bảng 1, dao động từ 86% đến 128%, cho thấy tính khả thi cao của phương pháp. Như vậy, đế SERS trên nền vật liệu e-AgNPs, bên cạnh độ nhạy và độ tin cậy cao, còn thể hiện tính ứng dụng thực tế vượt trội trong phân tích các mẫu thực.



Hình 6. Phổ SERS của Thiram trong mẫu thực lá trà xanh với các nồng độ khác nhau

Bảng 1. Hiệu suất thu hồi của cảm biến SERS dựa trên e-AgNPs trong việc phát hiện Thiram trong lá trà xanh

Mẫu	Nồng độ thêm vào (M)	Nồng độ phát hiện (M)	Hiệu suất thu hồi (%)
Lá trà	10^{-5}	$3,74.10^{-7}$	128
	10^{-6}	$2,64.10^{-7}$	109
	10^{-7}	$3,55.10^{-8}$	106
	10^{-8}	$2,13.10^{-8}$	95
	10^{-9}	$1,61.10^{-8}$	86

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã chế tạo thành công đế SERS trên nền vật liệu e-AgNPs được tổng hợp bằng phương pháp điện hóa xanh sử dụng dịch chiết cây diếp cá an toàn và thân thiện với môi trường, phát hiện được tồn dư của thuốc BVTV Thiram ở nồng độ thấp với giới hạn phát hiện LOD là $1,1.10^{-11}$ M. Cảm biến SERS có độ ổn định và độ tin cậy cao, thể hiện ở độ lệch chuẩn tương đối dưới 20% và hiệu suất thu hồi dưới 130%. Cảm biến này cũng có thể phát hiện Thiram trong mẫu thực lá trà xanh với nồng độ thấp tới 10^{-9} M. Kết quả này đáp ứng yêu cầu về giới hạn dư lượng tối đa (MRLs) của Thiram do Hoa Kỳ và châu Âu quy định (2–13 ppm, tương đương khoảng $7,7.10^{-6}$ M – 5.10^{-5} M). Những kết quả này chứng minh vật liệu e-AgNPs

có tiềm năng lớn trong phát triển các cảm biến SERS xanh, thân thiện với môi trường và ứng dụng thực tế trong giám sát an toàn thực phẩm.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ từ nguồn kinh phí của đề tài Khoa học và Công nghệ cấp trường, mã số T2024-NCS21 của trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp, Đại học Thái Nguyên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. J. S. Oliveira, C. S. Martin, R. J. G. Rubira, A. Batagin-Neto, C. J. L. Constantino, and R. F. Aroca, "Surface-enhanced Raman scattering of thiram: Quantitative and theoretical analyses," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 52, no. 12, pp. 2557–2571, 2021.
- [2] A. M. Ondieki *et al.*, "Fabrication of surface-enhanced Raman spectroscopy substrates using silver nanoparticles produced by laser ablation in liquids," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 296, 2023, Art. no. 122694.
- [3] A. I. Pérez-Jiménez, D. Lyu, Z. Lu, G. Liu, and B. Ren, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: benefits, trade-offs and future developments," *Chem. Sci.*, vol. 11, no. 18, pp. 4563–4577, 2020.
- [4] R. Panneerselvam *et al.*, "Surface-enhanced Raman spectroscopy: bottlenecks and future directions," *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 1, pp. 10–25, 2018.
- [5] J. Zhu, M.-J. Liu, J.-J. Li, X. Li, and J.-W. Zhao, "Multi-branched gold nanostars with fractal structure for SERS detection of the pesticide thiram," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 189, pp. 586–593, 2018.
- [6] J. Lu *et al.*, "Silver nanoparticle-based surface-enhanced Raman spectroscopy for the rapid and selective detection of trace tropane alkaloids in food," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 10, pp. 6592–6601, 2019.
- [7] J. Langer *et al.*, "Present and future of surface-enhanced Raman scattering," *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 28–117, 2019.
- [8] S.-Y. Ding, E.-M. You, Z.-Q. Tian, and M. Moskovits, "Electromagnetic theories of surface-enhanced Raman spectroscopy," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 13, pp. 4042–4076, 2017.
- [9] S.-Y. Ding *et al.*, "Nanostructure-based plasmon-enhanced Raman spectroscopy for surface analysis of materials," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 1–16, 2016.
- [10] G. Kumar and R. K. Soni, "Silver nanocube- and nanowire-based SERS substrates for ultra-low detection of PATP and thiram molecules," *Plasmonics*, vol. 15, no. 6, pp. 1577–1589, 2020.
- [11] V. Eskandari *et al.*, "Surface-Enhanced Raman scattering (SERS) filter paper substrates decorated with silver nanoparticles for the detection of molecular vibrations of Acyclovir drug," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 298, 2023, Art. no. 122762.
- [12] M.-H. Lin, L. Sun, F. Kong, and M. Lin, "Rapid detection of paraquat residues in green tea using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) coupled with gold nanostars," *Food Control*, vol. 130, 2021, Art. no. 108280.
- [13] T. A. Nguyen *et al.*, "Eco-friendly copper nanomaterials-based dual-mode optical nanosensors for ultrasensitive trace determination of amoxicillin antibiotics residue in tap water samples," *Mater. Res. Bull.*, vol. 147, 2022, Art. no. 111649.
- [14] L. N. T. Nguyen *et al.*, "Novel eco-friendly synthesis of biosilver nanoparticles as a colorimetric probe for highly selective detection of Fe (III) ions in aqueous solution," *J. Nanomater.*, vol. 2021, pp. 1–17, 2021.
- [15] T. T. P. Nguyen *et al.*, "Functionalized silver nanoparticles for SERS amplification with enhanced reproducibility and for ultrasensitive optical fiber sensing in environmental and biochemical assays," *RSC Adv.*, vol. 12, no. 48, pp. 31352–31362, 2022.
- [16] S. Sanchez-Cortes, C. Domingo, J. V. García-Ramos, and J. A. Aznárez, "Surface-enhanced vibrational study (SEIR and SERS) of dithiocarbamate pesticides on gold films," *Langmuir*, vol. 17, no. 4, pp. 1157–1162, 2001.
- [17] M. B. Bhavya *et al.*, "Femtomolar detection of thiram via SERS using silver nanocubes as an efficient substrate," *Environ. Sci. Nano*, vol. 7, no. 12, pp. 3999–4009, 2020.
- [18] H. A. Nguyen *et al.*, "Gold nanoparticles-based SERS nanosensor for thiram and chloramphenicol monitoring in food samples: Insight into effects of analyte molecular structure on their sensing performance and signal enhancement," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 584, 2022, Art. no. 152555.