



Application Note AN-RA-006

Neue Strategien für den SERS-Effekt in organischen Lösungsmitteln

Verstärkung der SERS-Eigenschaften durch elektrochemische Aktivierung in nichtwässrigen Medien

Die Kombination von Elektrochemie (EC) und oberflächenverstärkter Raman-Streuung (**SERS**) hat in den letzten Jahren aufgrund der leistungsstarken Eigenschaften des EC-SERS-Effekts zunehmend Aufmerksamkeit erhalten [1,2]. Insbesondere die elektrochemische Aktivierung von Metallelektroden ermöglicht die Erzeugung von SERS-Substraten, die wiederum die Raman-Intensität innerhalb eines Experiments erhöhen.

Viele elektrochemische Methoden wurden

diesbezüglich bereits entwickelt, sind jedoch traditionell auf wässrige Medien beschränkt. Die Raman-Spektroelektrochemie in organischen Lösungen ist eine interessante Alternative, wobei die Entwicklung neuer EC-SERS-erfahren weiterhin erforderlich ist.

Diese Application Note zeigt, dass die elektrochemische Aktivierung von Gold- und Silberelektroden den Nachweis von Farbstoffen und Pestiziden in organischen Medien ermöglicht.

INSTRUMENTIERUNG UND SOFTWARE

Die Messungen wurden mit einem **SPELEC RAMAN-Messgerät** (785 nm-Laser), einer Raman-Sonde, abgestimmt auf die Laserwellenlänge und einer spektroelektrochemischen Raman-Zelle für konventionelle Elektroden durchgeführt (Abbildung 1).



Abbildung 1 SPELEC RAMAN-Messgerät und Raman-Sonde in Kombination mit einer spektroelektrochemischen Raman-Zelle für konventionelle Elektroden.

Tabelle 1. Hardware- und Softwareausrüstung im Überblick

Ausrüstung	Metrohm Artikel-Nummer
SPELEC RAMAN Gerät	SPELECRAMAN
Raman Sonde	RAMANPROBE
Spektroelektrochemische Raman-Zelle für konventionelle Elektroden	RAMANCELL-C
Gold Elektrode-Tip	6.09395.034
Silber Elektrode-Tip	6.09395.044
Stahl-Hilfselektrode	6.0343.110
Ag/AgCl Referenzelektrode	6.0728.120
DropView SPELEC Software	DropView SPELEC

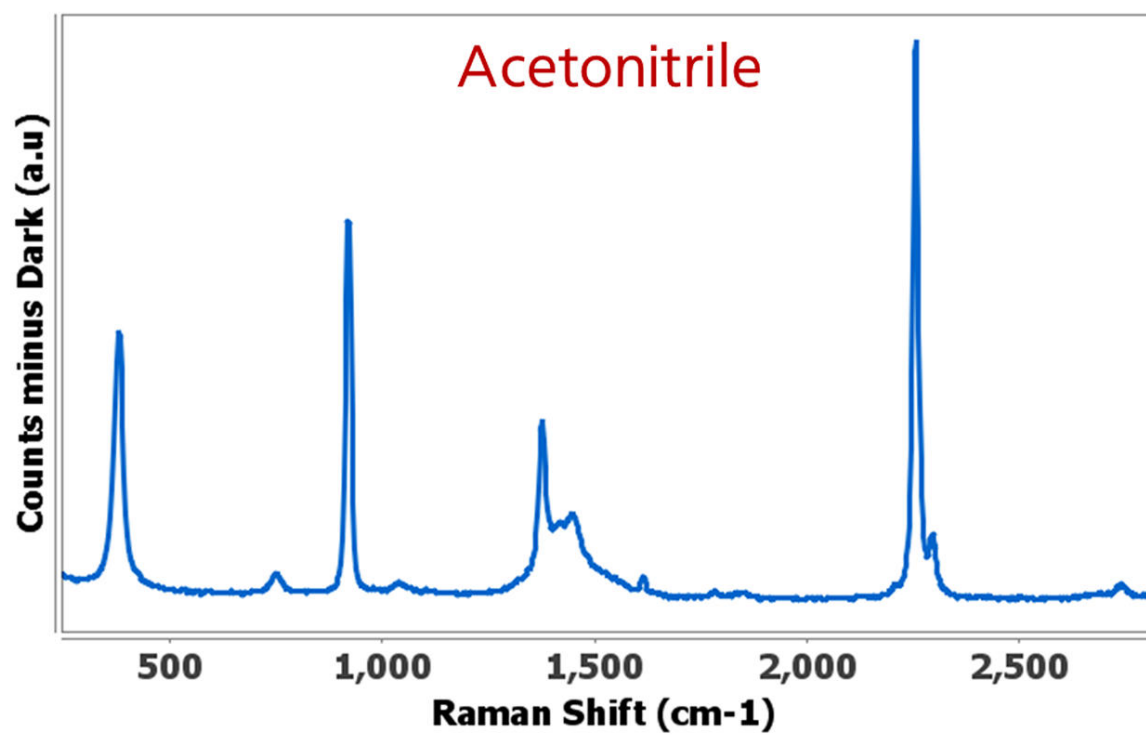
ANWENDUNG: SERS-EFFEKT IN ORGANISCHEN MEDIEN

Organische Lösungsmittel weisen in der Regel viele Raman-Banden auf, die die Analyse der charakteristischen Banden des zu interessierenden Moleküls beeinträchtigen könnten. Abbildung 2 zeigt

die Raman-Spektren von 12 verschiedenen organischen Lösungsmitteln. Die Wahl des Mediums ist eine wichtige Voraussetzung, die für jede Anwendung berücksichtigt werden muss.



a)



b)



c)



d)



e)



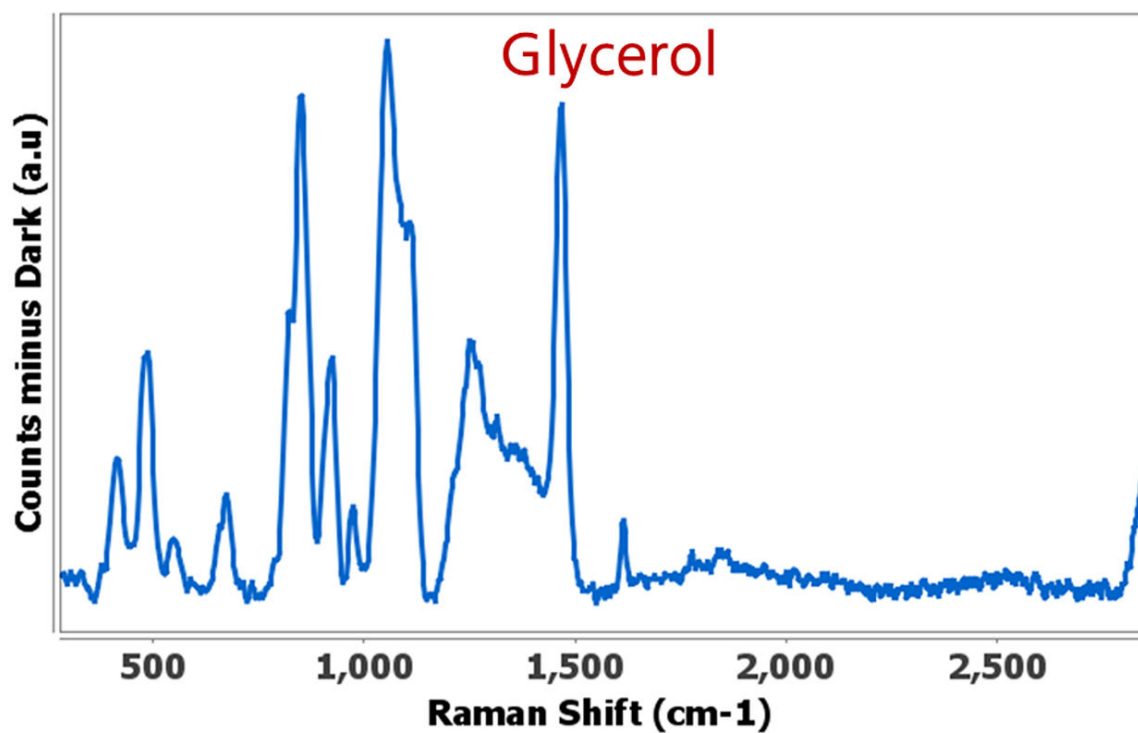
f)



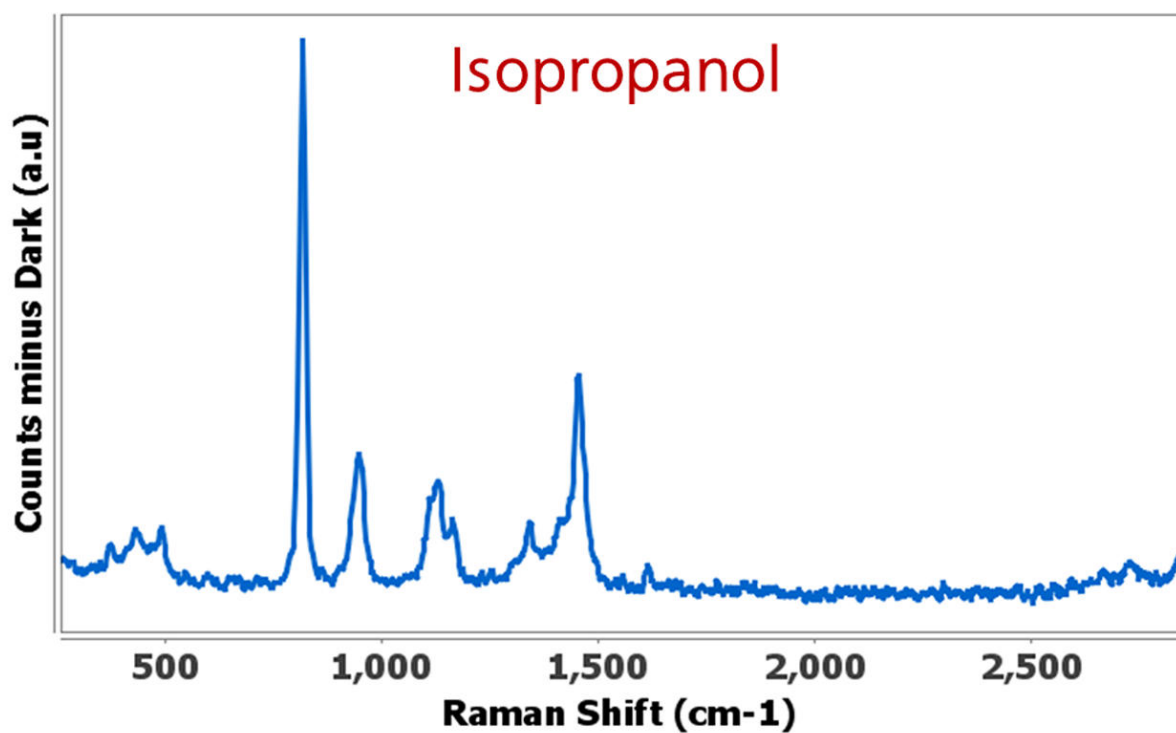
g)



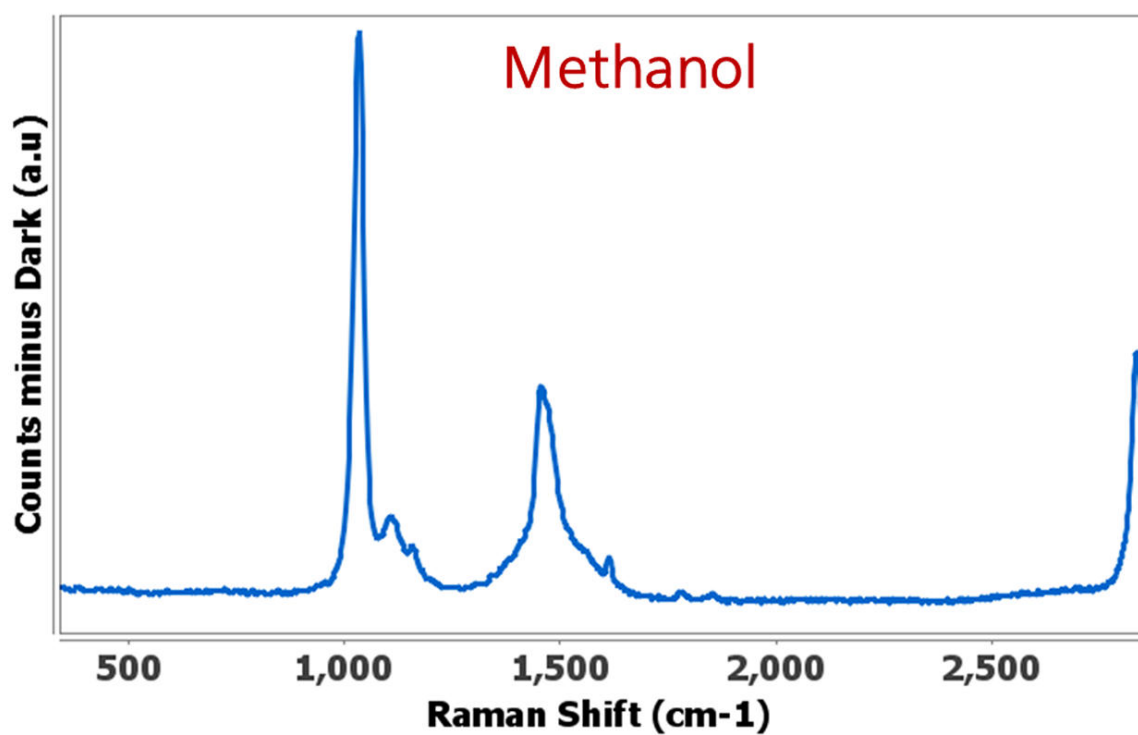
h)



i)



j)



k)



l) Characteristic Raman spectra of (a) acetone, (b) acetonitrile, (c) cyclohexanone, (d) chloroform, (e) dichloromethane, (f) dimethylformamide (DMF), (g) dimethyl sulfoxide (DMSO), (h) ethanol, (i) glycerol, (j) isopropanol, (k) methanol, and (l) tetrahydrofuran (THF).

Abbildung 2. Charakteristische Raman-Spektren von a) Aceton, b) Acetonitril, c) Cyclohexanon, d) Chloroform, e) Dichlormethan, f) Dimethylformamid

(DMF), g) Dimethylsulfoxid (DMSO), h) Ethanol, i) Glycerin, j) Isopropanol, k) Methanol und l) Tetrahydrofuran (THF).

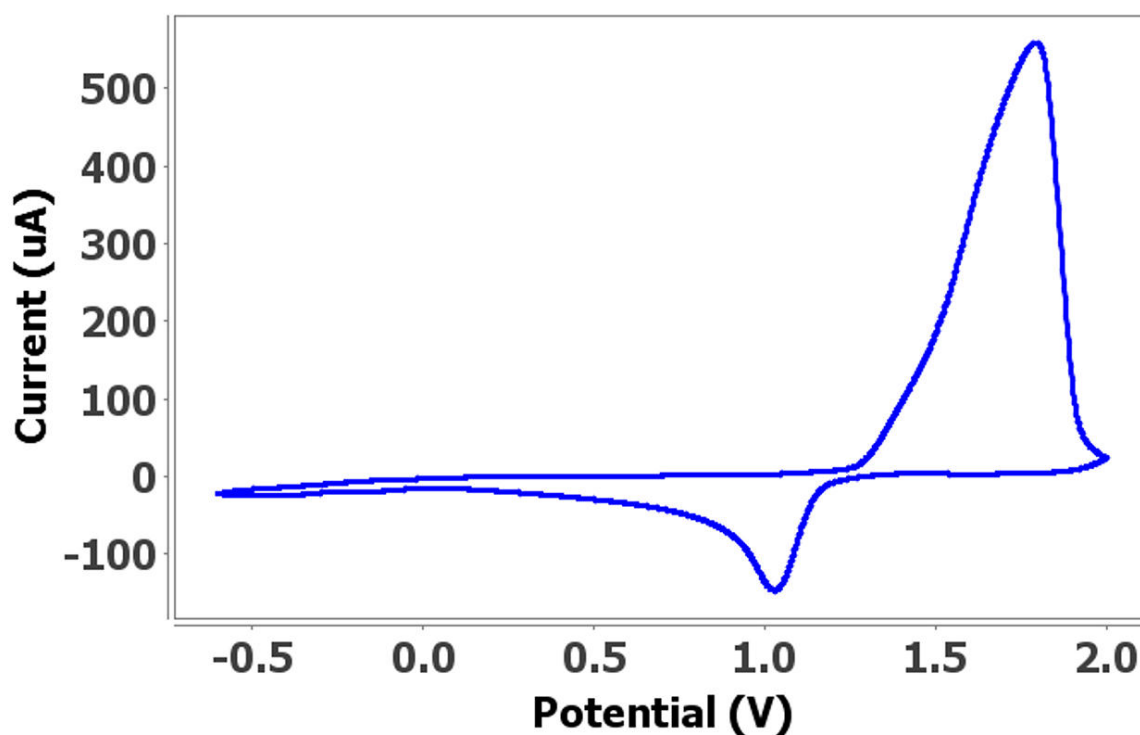
ERGEBNISSE: SERS-EFFEKT MIT EINER GOLDELEKTRODE

Als Proof of Concept wird der Nachweis von Kristallviolett (ein in der Raman-Spektroskopie häufig verwendeter Farbstoff) in organischen Medien mit der Au-Elektrode durchgeführt (**Tabelle 1**). Die elektrochemische Aktivierung dieser Elektrode erfolgt durch eine anfänglichen Oxidation der Goldoberfläche, mit anschließender Reduktion, während des kathodischen Scans, zur Erzeugung metallischer Nanostrukturen mit SERS-Eigenschaften. Um den höchsten Verstärkungsfaktor zu erreichen, wurde die spektroelektrochemische Detektion von Kristallviolett in verschiedenen organischen Medien untersucht. Die besten Ergebnisse wurden dabei durch Messungen in Acetonitril mit TBA (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) als Leitelektrolyt erzielt. Der Potentialverlauf erfolgte von +0,70 V auf +2,00 V, mit anschließendem Rückscan in kathodische Richtung auf -0,60 V und kehrte am Ende des Experiments wieder zum Ausgangspotential (+0,70 V) zurück. Das in **Abbildung 3a** gezeigte Cyclovoltammogramm wurde unter diesen Versuchsbedingungen in einer Lösung aus 0,1

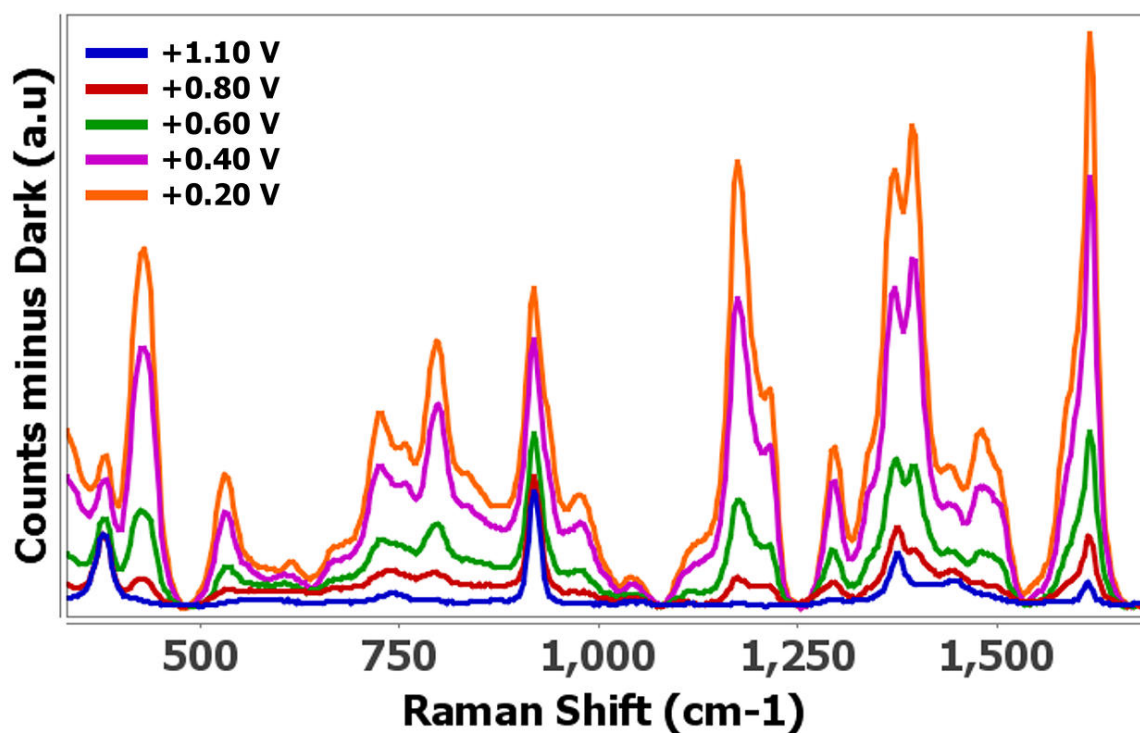
mmol/L Kristallviolett und 0,1 mol/L TBA in Acetonitril aufgenommen. **Abbildung 3a** zeigt die Oxidations- und Reduktionsprozesse an der Goldelektrode bei +1,80 V bzw. +1,03 V.

Die Raman-Spektren wurden synchron zum elektrochemischen Messablauf aufgezeichnet. Obwohl während des Experiments mehr als 50 Spektren aufgezeichnet wurden, ist in **Abbildung 3b** nur eine Auswahl davon dargestellt, um den Verlauf des optischen Signals besser zu veranschaulichen. Die Raman-Intensität nimmt während des kathodischen Scans zu und erreicht ihren Maximalwert bei +0,20 V. Die charakteristischen Raman-Banden, ausgelöst durch die entsprechende Schwingungsmoden, sind sehr gut definiert.

Das gleiche Experiment wurde mit unterschiedlichen Kristallviolett-Konzentrationen durchgeführt. Durch Auswertung der Intensität der Raman-Bande bei 1175 cm^{-1} war es dabei möglich, selbst eine Konzentration von lediglich 1 $\mu\text{mol/L}$ Kristallviolett nachzuweisen. Dies beweist somit die hohe Empfindlichkeit, die mit dieser Methode erreicht werden kann.



a)



b) a) Cyclic voltammogram and b) evolution of Raman spectra at different potentials obtained in 0.1 mmol/L crystal violet and 0.1 mol/L TBA in acetonitrile while scanning the potential from +0.70 V to +2.00 V and back to +0.60 V. The integration time was 2000 ms.

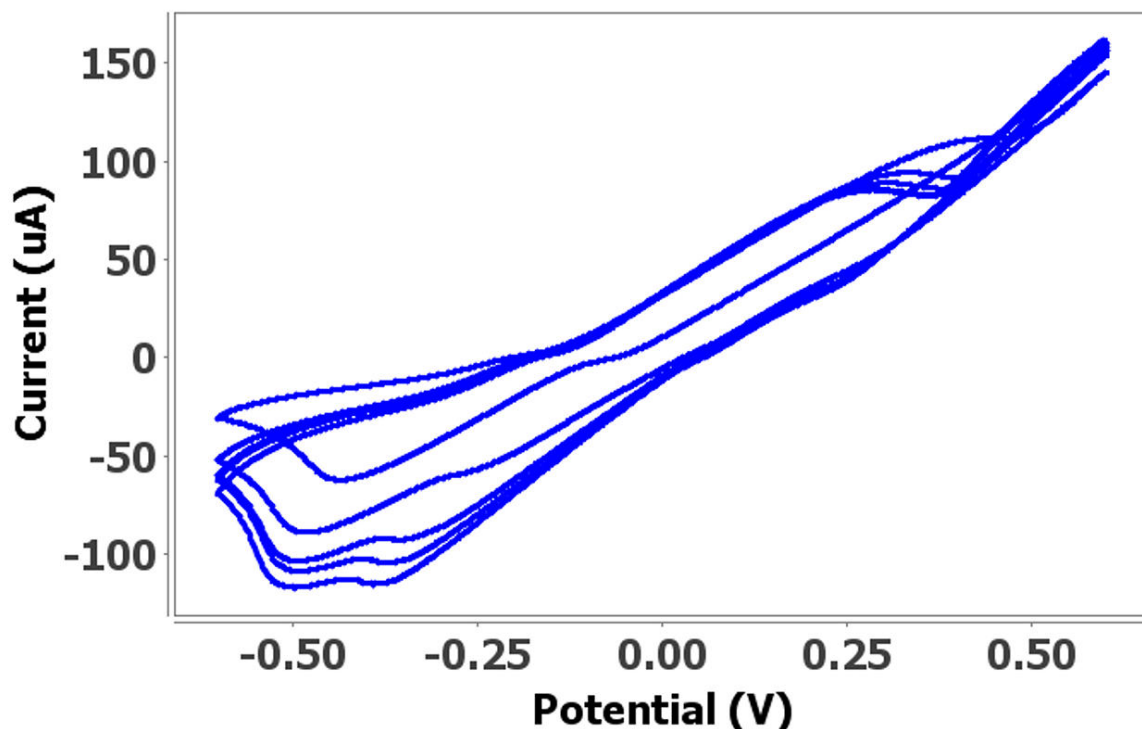
Abbildung 3. a) Cyclovoltammogramm und b) Entwicklung von Raman-Spektren bei verschiedenen Potentialen, aufgenommen in einer Lösung mit 0,1 mmol/L Kristallviolett und 0,1 mol/L TBA in

Acetonitril, während einem Potentialverlauf von +0,70 V bis +2,00 V und anschließendem Rückscan auf -0,60 V. Die Integrationszeit betrug 2000 ms.

ERGEBNISSE: SERS-EFFEKT MIT EINER SILBERELEKTRODE

Wie im vorangegangenen Beispiel mit der Goldelektrode, führt auch die elektrochemische Aktivierung von Silberelektrodenoberflächen zu einer Verstärkung der Raman-Intensität. Zum Beweis wurde der spektroelektrochemische Nachweis von Mancozeb in einem organischen Lösungsmittel mit einer Ag-Elektrode durchgeführt. Mancozeb ist ein Fungizid, das in Wasser unlöslich ist. Zuvor durchgeführte Löslichkeitstests ergaben, dass DMSO eines der besten Lösungsmittel für dieses Pestizids ist. Die experimentellen Bedingungen wurden optimiert, indem mit einer Konzentration von 0,5 mmol/L

Mancozeb und 0,1 mol/L TBA in DMSO gearbeitet wurde. In diesem Fall wurde das Potential zwischen +0,60 V und -0,60 V über fünf Zyklen gescannt (**Abbildung 4a**), da die Aktivierung der Silberoberfläche in diesem organischen Medium einen Initiierungs-Zyklus zur Vorbehandlung erfordert. **Abbildung 4b** zeigt, dass neben diversen Raman-Banden, die dem DMSO-Lösungsmittel zuzuordnen sind, zudem charakteristische Signale von Mancozeb bei 240, 422, 463, 516, 560, 660, 912, 990, 1187, 1272, 1522 und 1615 cm^{-1} bei einem Potential von -0,60 V (zweiter Zyklus) detektiert werden.



a)



b) a) Cyclic voltammogram and b) Raman spectra obtained in 0.5 mmol/L mancozeb and 0.1 mol/L TBA in DMSO while scanning the potential from +0.60 V to -0.60 V for five cycles. The integration time was 2000 ms.

Abbildung 4. a) Cyclovoltammogramm und b) Raman-Spektren, aufgenommen in einer Lösung mit 0,5 mmol/L Mancozeb und 0,1 mol/L TBA in DMSO,

während einem Potentialverlauf von +0,60 V bis -0,60 V über fünf Zyklen. Die Integrationszeit betrug 2000 ms.

Die Raman-Intensität von Mancozeb wurde während des gesamten Experiments ausgewertet und bleibt von Zyklus 2 bis 5 konstant. Daher sind nur zwei

Zyklen erforderlich – der erste Zyklus, um die Oberfläche vorzubehandeln und der zweite Zyklus, um die SERS-Aktivierung zu erzeugen.

FAZIT

Einige EC-SERS-Berichte sind langwierig, komplex und auf wässrige Lösungen beschränkt. Die instrumentellen Anforderungen können zudem dazu beitragen, dass die Verbesserung der elektrochemischen Aktivierung von Metallelektroden erschwert wird. Diese Studie befasst sich mit dem Nachweis von zwei verschiedenen Molekülen (Kristallviolett und Mancozeb), mittels Raman-

Spektroelektrochemie in organischen Lösungsmitteln (Acetonitril und DMSO). Die elektrochemische Aktivierung, die aus einer anfänglichen Oxidation und einem anschließendem Reduktionsscan besteht, ermöglicht den Nachweis von 1 µmol/L Kristallviolett. Von besonderem Interesse ist der Nachweis von Mancozeb, einem wasserunlöslichen Fungizid, das organische Medien wie bspw. DMSO erfordert.

REFERENZEN

1. González-Hernández, J.; Ott, C. E.; Arcos-Martínez, M. J.; et al. Rapid Determination of the 'Legal Highs' 4-MMC and 4-MEC by Spectroelectrochemistry: Simultaneous Cyclic Voltammetry and In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Sensors* **2022**, 22 (1), 295. <https://doi.org/10.3390/s22010295>.
2. Ibáñez, D.; González-García, M. B.; Hernández-Santos, D.; Fanjul-Bolado, P. Detection of Dithiocarbamate, Chloronicotinyl and Organophosphate Pesticides by Electrochemical Activation of SERS Features of Screen-Printed Electrodes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2021**, 248, 119174. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119174>.

VERWANDTE APPLICATION NOTES

AN-SEC-001 - Spectroelectrochemistry: an autovalidated analytical technique – Confirm results via two different routes in a single experiment

AN-SEC-002 - Gathering information from spectroelectrochemical experiments – Calculation of electrochemical parameters from data

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



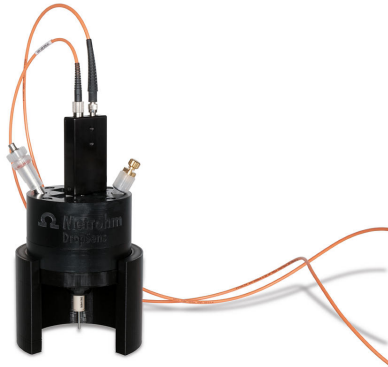
Spektroelektrochemisches Raman-Messgerät (785-nm-Laser)

SPELECRAMAN ist ein Gerät für spektroelektrochemische Raman-Messungen. Es kombiniert in nur einer Box einen Laser der Klasse 3B (785 nm $\pm$ 0.5), einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (Wellenlängenbereich 787...1027 nm und Raman-Shift 35...3000 cm^{-1}) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.



Raman-Sonde

Reflexionssonde zur Verwendung mit einer einzelnen Anregungswellenlänge von 785 nm (bis zu 500 mW). Geeignet für die Arbeit mit der DropSens Raman-Zelle für Dickfilmelektroden oder mit einem konventionellen Raman-Aufbau.



Spektroelektrochemische Raman-Zelle für konventionelle Elektroden

Zelle aus PEEK für spektroelektrochemische Raman-Messungen. Entwickelt für die Verwendung mit der ref. RAMANPROBE und konventionellen Elektroden von Metrohm.