



Application Note AN-RA-006

Utilidad de los disolventes orgánicos para provocar el efecto SERS

Mejora de las características SERS mediante activación electroquímica en medios no acuosos

La combinación de electroquímica (EC) y dispersión Raman mejorada en superficie (SERS) ha recibido una atención creciente en los últimos años debido a las poderosas características asociadas con el efecto EC-SERS.^{1,2} En particular, la activación electroquímica de electrodos metálicos permite la generación de sustratos SERS que a su vez mejoran la intensidad Raman en un solo experimento.

Se han desarrollado muchos métodos

electroquímicos, pero tradicionalmente se limitan a medios acuosos. La espectroelectroquímica Raman en soluciones orgánicas es una alternativa interesante, pero aún es necesario desarrollar nuevos procedimientos EC-SERS.

Esta nota de aplicación demuestra que la activación electroquímica de electrodos de oro y plata permite la detección de tintes y pesticidas en medios orgánicos.

INSTRUMENTACIÓN Y SOFTWARE

Las mediciones se realizaron con un instrumento SPELEC RAMAN (láser de 785 nm), una sonda Raman correspondiente a la longitud de onda del láser y una celda espectroelectroquímica Raman para electrodos convencionales (Figura 1).

Se utilizaron electrodos de trabajo de oro y plata en combinación con electrodos contadores y de referencia de acero y Ag/AgCl, respectivamente. El instrumento SPELEC RAMAN se controló con DropView SPELEC, un software específico de espectroelectroquímica que adquiere simultáneamente información electroquímica y óptica. Todo el hardware y software utilizado para este estudio está compilado en Tabla 1.



Figura 1. Instrumento SPELEC RAMAN y sonda Raman utilizados en combinación con una celda espectroelectroquímica Raman para electrodos convencionales.

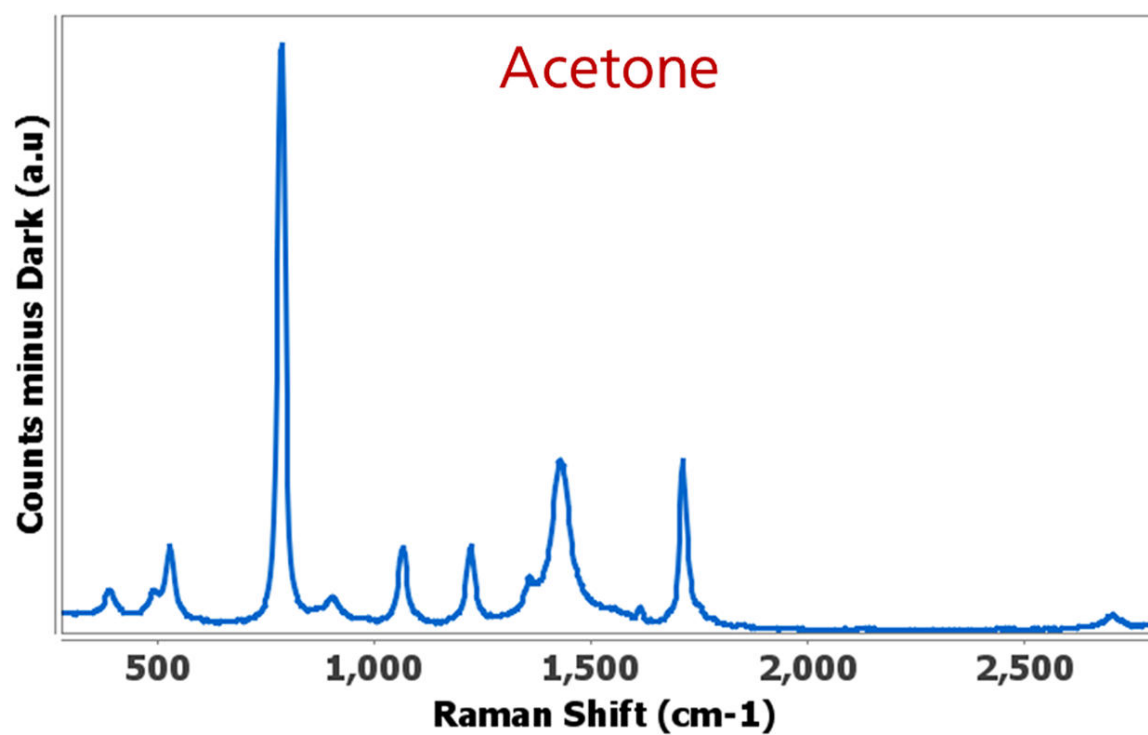
Tabla 1. Descripción general del equipo de hardware y software

Equipo	Número de metrohmios
Aparato SPELEC RAMAN	SPELECRAMAN
Sonda Raman	RAMANPROBE
Celda espectroelectroquímica Raman para electrodos convencionales	RAMANCEL-C
Punta de electrodo de oro	6.09395.034
Punta de electrodo de plata	6.09395.044
Electrodo de acero separado	6.0343.110
Electrodo de referencia Ag/AgCl	6.0728.120
DropView SPELEC Software	DropView SPELEC

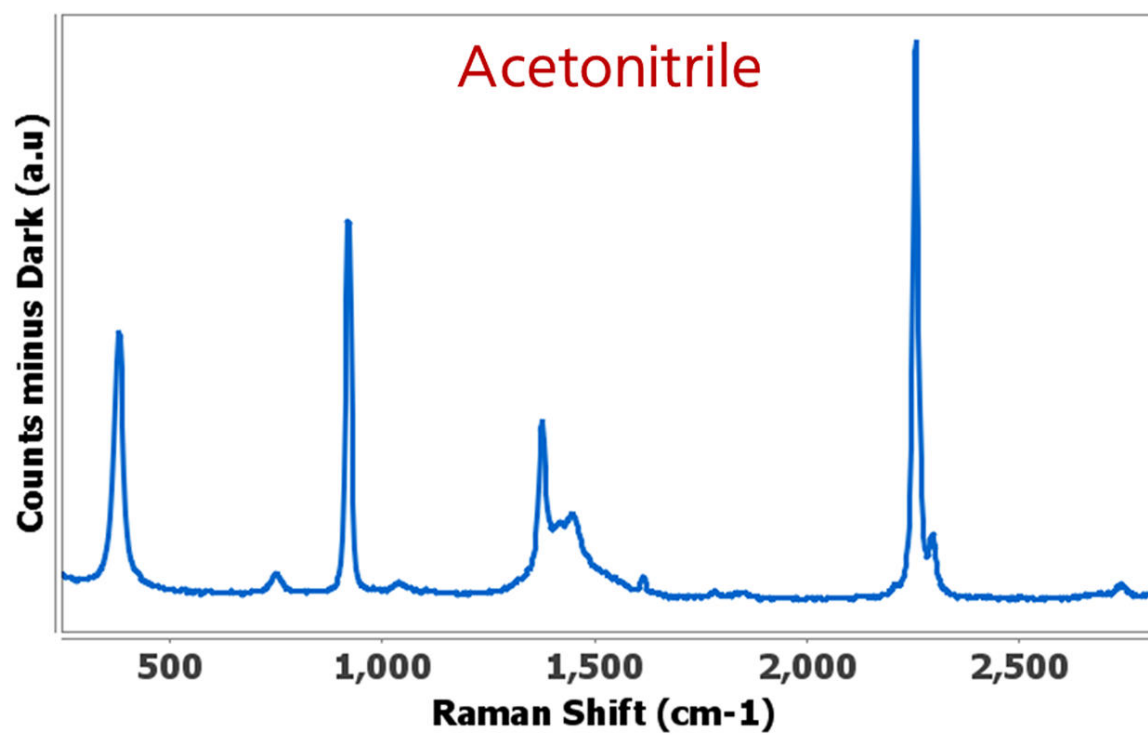
APLICACIÓN: EFECTO SERS EN MEDIOS ORGÁNICOS

Los disolventes orgánicos suelen presentar muchas bandas Raman que podrían dificultar el análisis de las bandas características de la molécula de interés. Figura 2 muestra los espectros Raman de 12

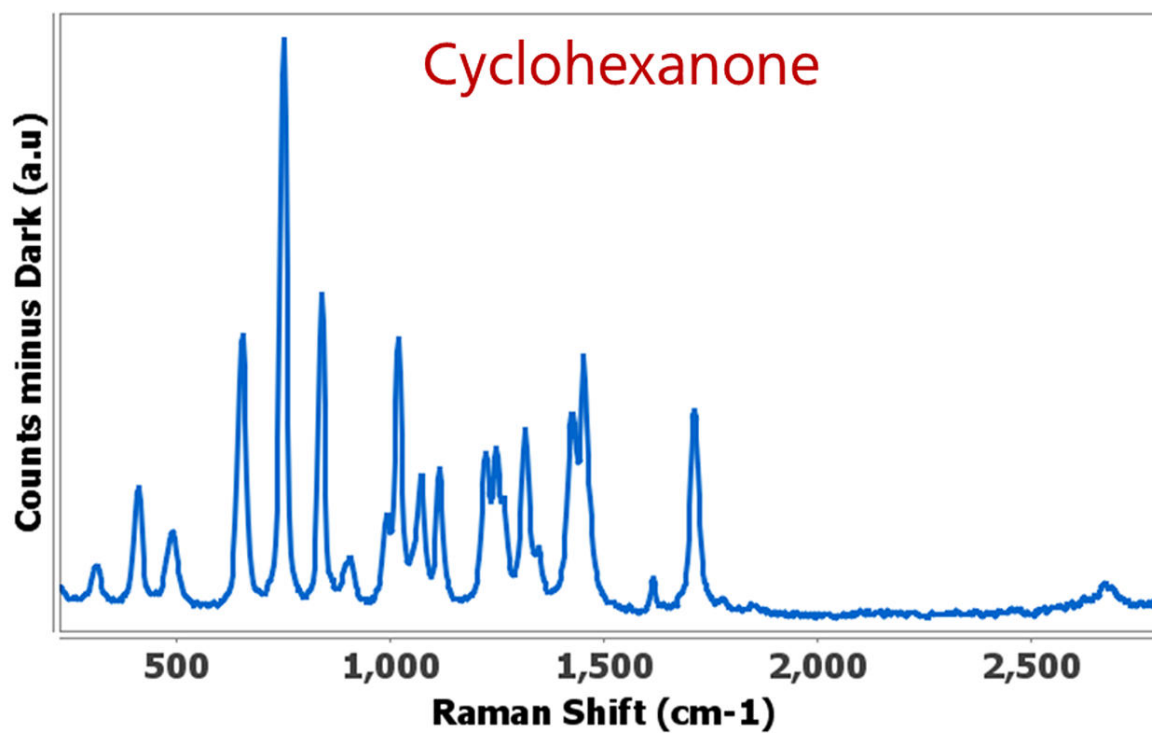
disolventes orgánicos diferentes. La selección del medio es una condición importante que debe ser considerada para cada aplicación.



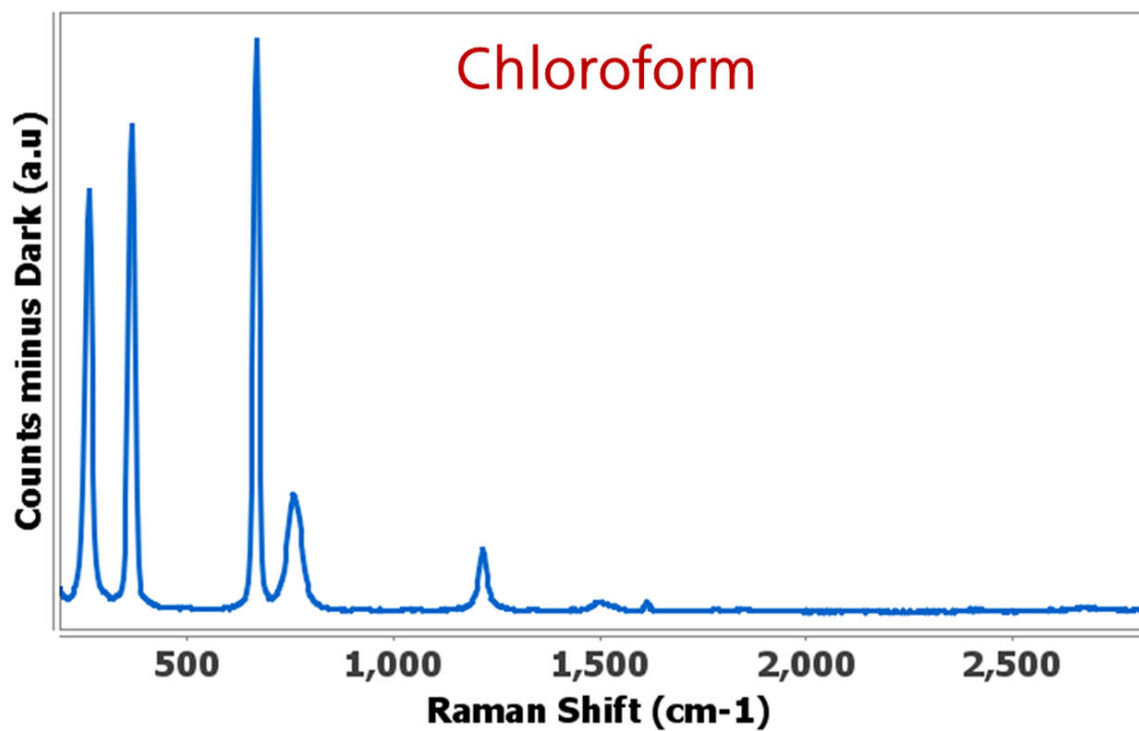
a)



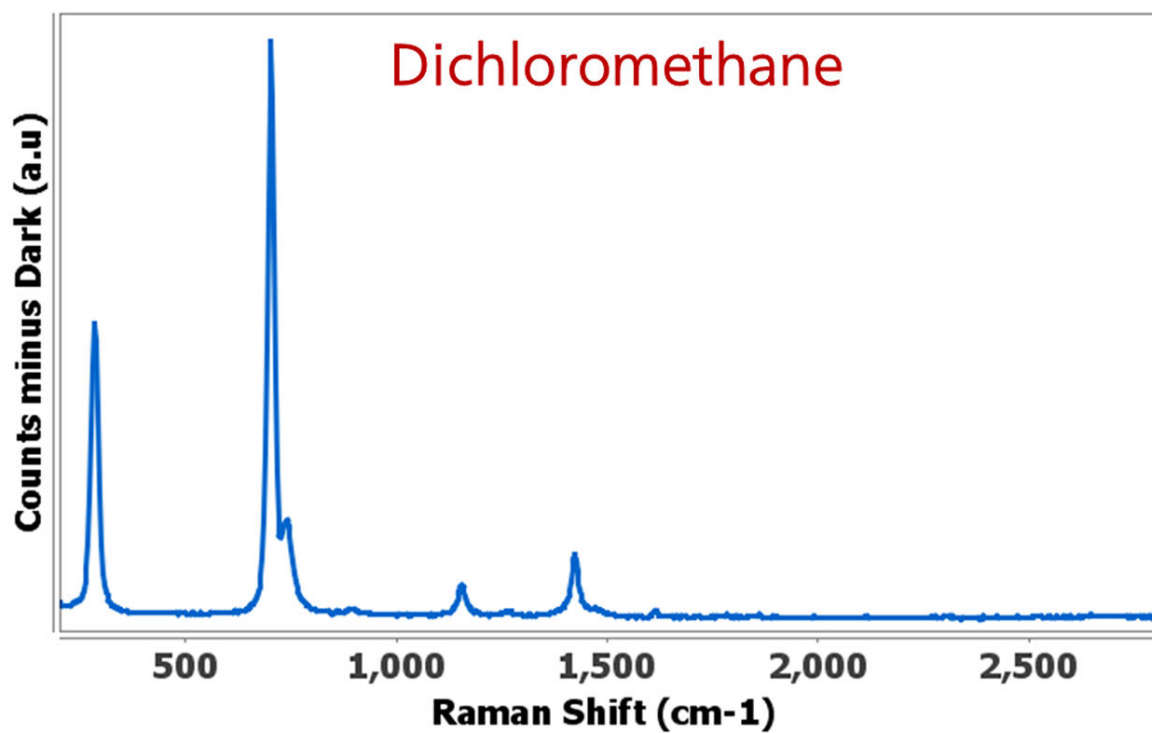
b)



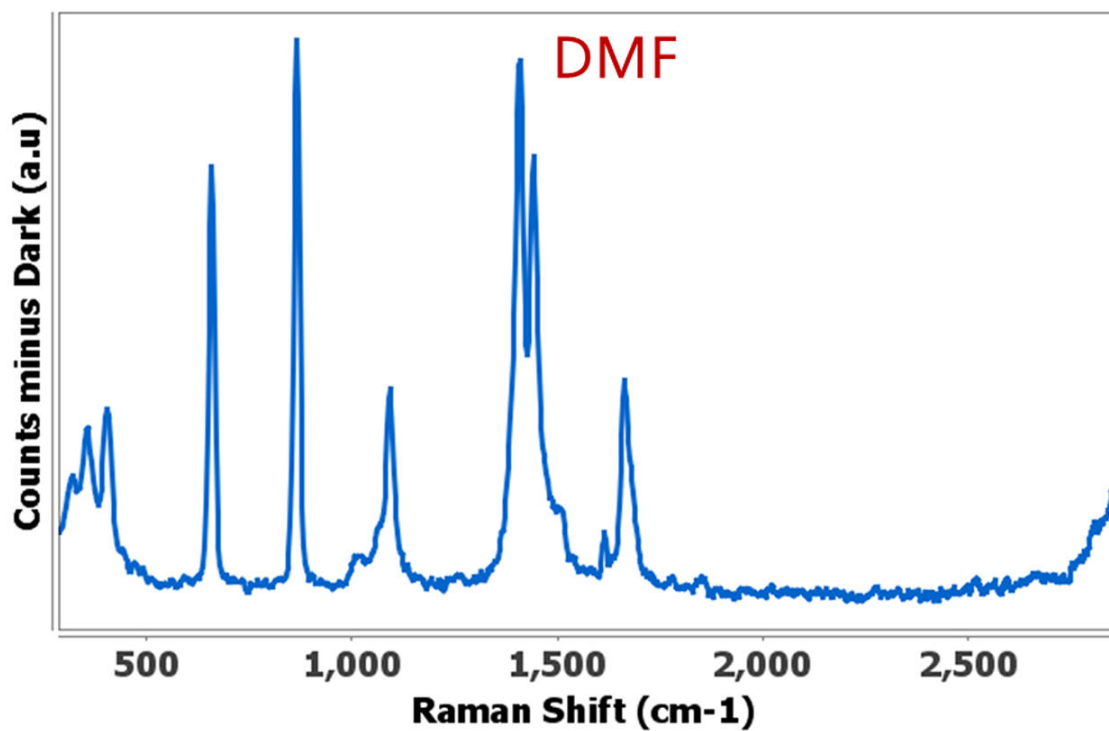
c)



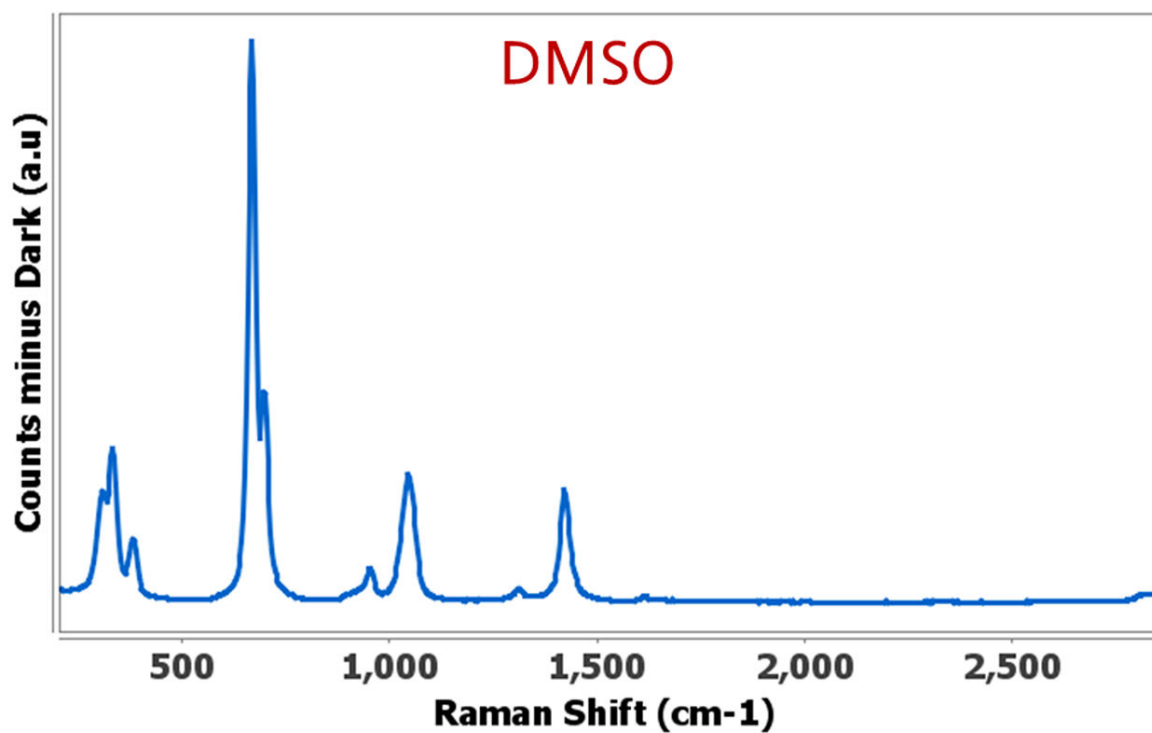
d)



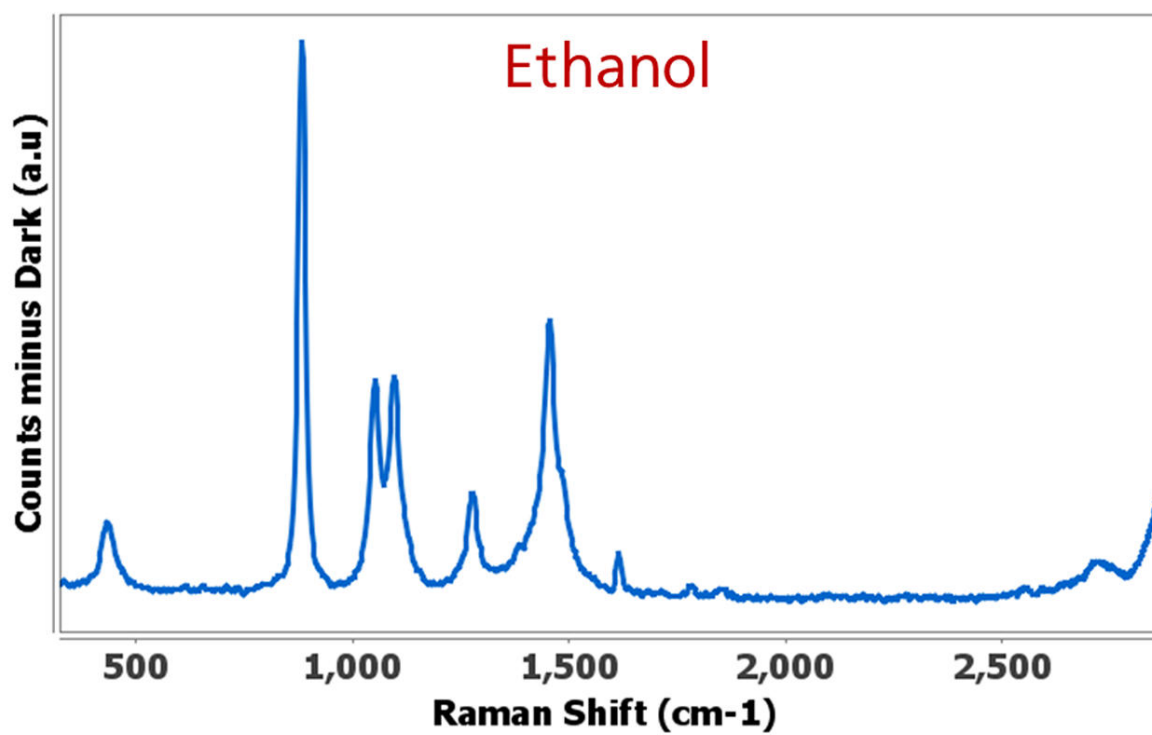
e)



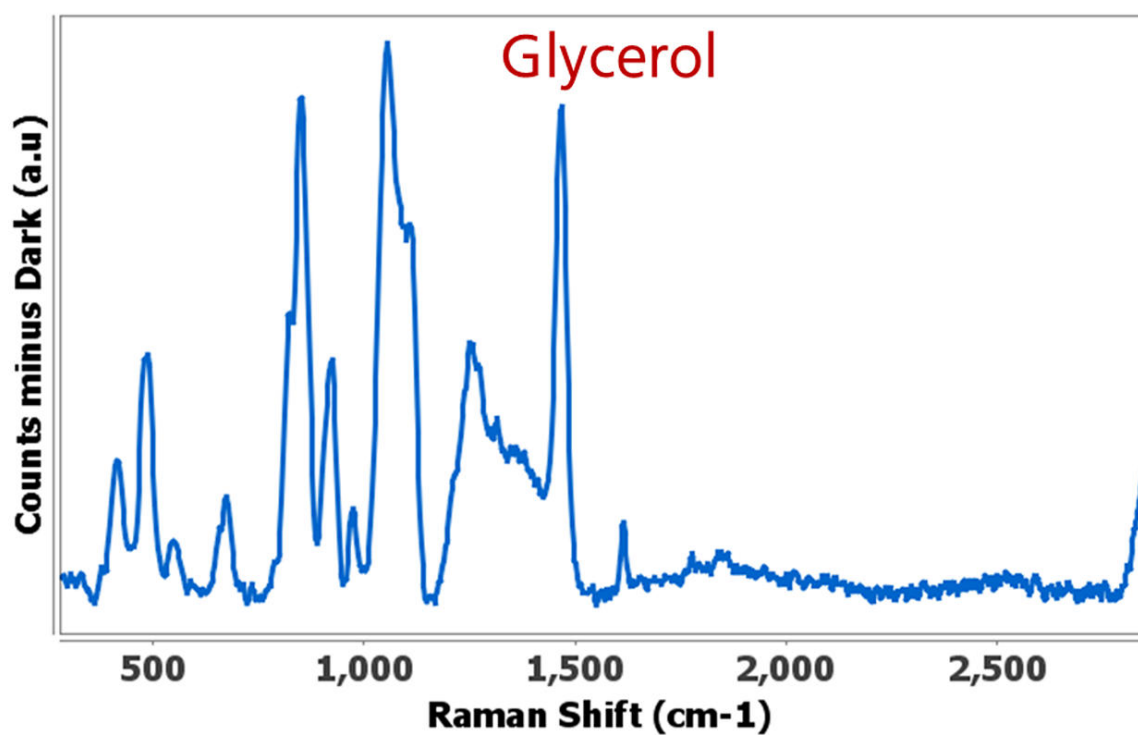
f)



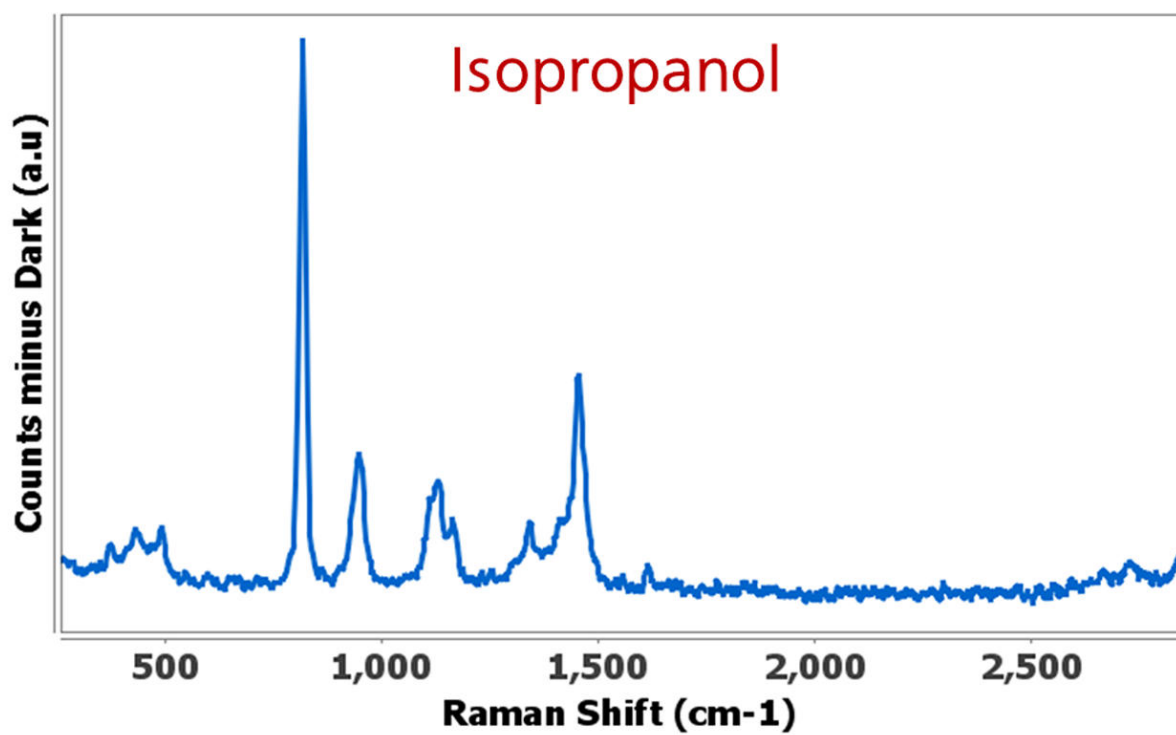
g)



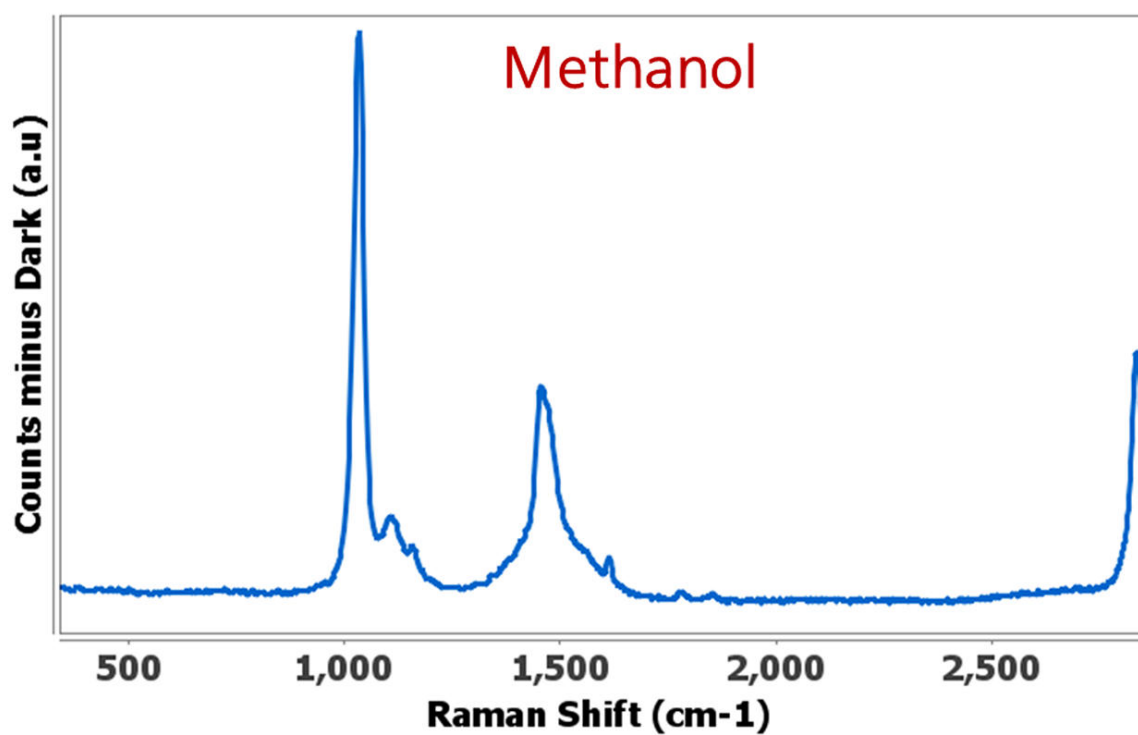
h)



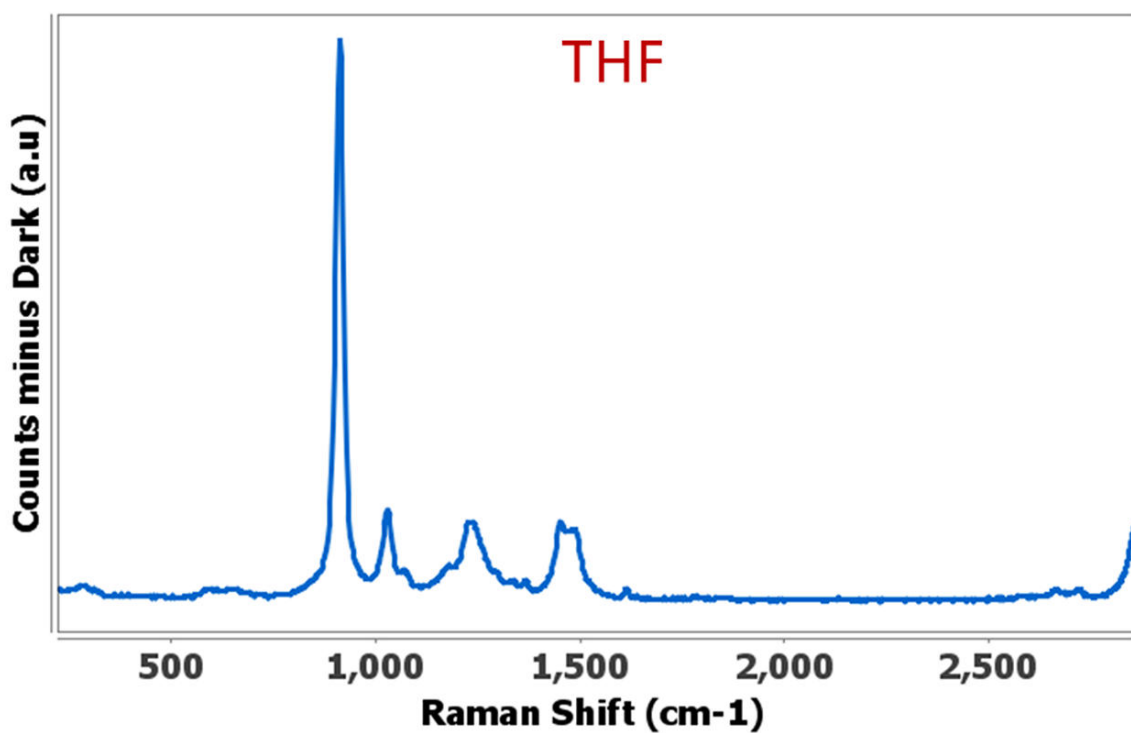
i)



j)



k)



l) Espectros Raman característicos de (a) acetona, (b) acetonitrilo, (c) ciclohexanona, (d) cloroformo, (e) diclorometano, (f) dimetilformamida (DMF), (g) dimetilsulfóxido (DMSO), (h) etanol, (i) glicerol, (j) isopropanol, (k) metanol y (l) tetrahidrofurano (THF).

Figura 2. Espectros Raman característicos de a) acetona, b) acetonitrilo, c) ciclohexanona, d) cloroformo, e) diclorometano, f) dimetilformamida

(DMF), g) dimetilsulfóxido (DMSO), h) etanol, i) glicerol, j) isopropanol, k) metanol, y l) tetrahidrofurano (THF).

RESULTADOS: EFECTO SERS CON UN ELECTRODO DE ORO

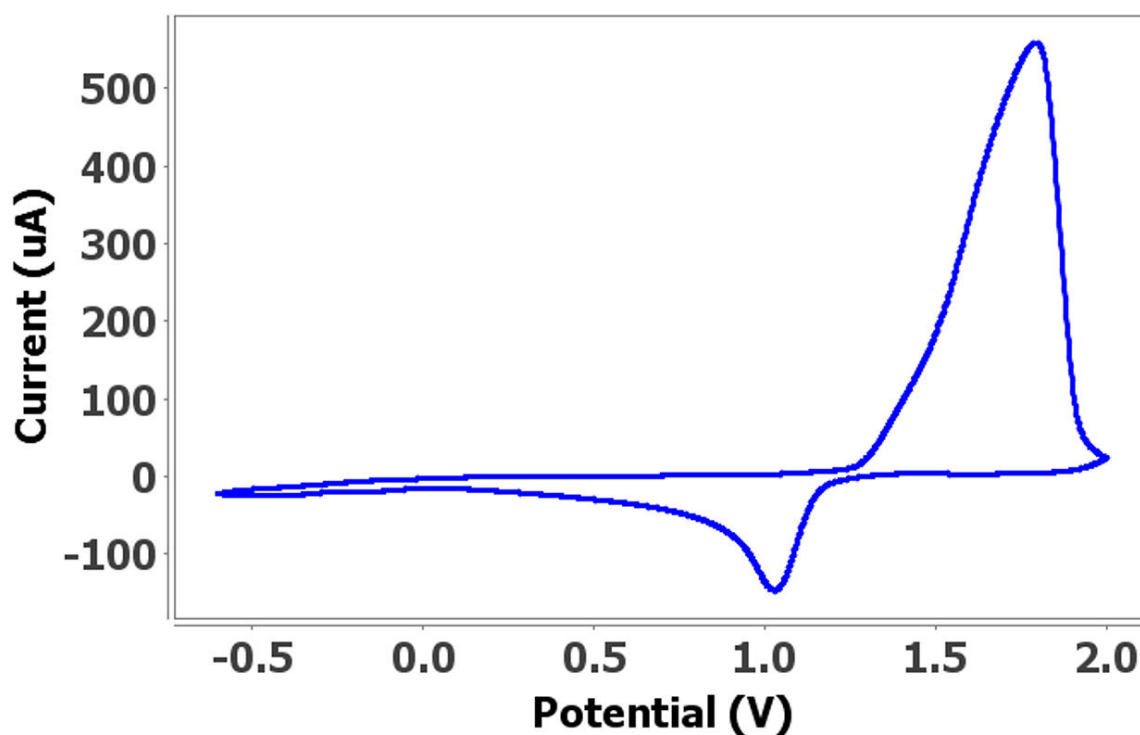
Como prueba de concepto, la detección de cristal violeta (un colorante muy utilizado en espectroscopia Raman) se realiza en medios orgánicos con el electrodo de Au (**Tabla 1**). La activación electroquímica de este electrodo consiste en la oxidación inicial de la superficie de oro seguida de su posterior reducción para generar nanoestructuras metálicas con propiedades SERS durante el barrido catódico.

Para lograr el factor de mejora más alto, se evaluó la detección espectroelectroquímica de cristal violeta en diferentes medios orgánicos. Los mejores resultados se obtuvieron trabajando en medios de acetonitrilo con TBA (hexafluorofosfato de tetrabutilamonio) como electrolito de soporte. El potencial se escaneó de +0,70 V a +2,00 V y de nuevo a -0,60 V en la exploración catódica, volviendo al potencial inicial (+0,70 V) al final del experimento. El voltamperograma cíclico que se muestra en **Figura 3a** se obtuvo en cristal violeta 0,1 mmol/L y TBA 0,1

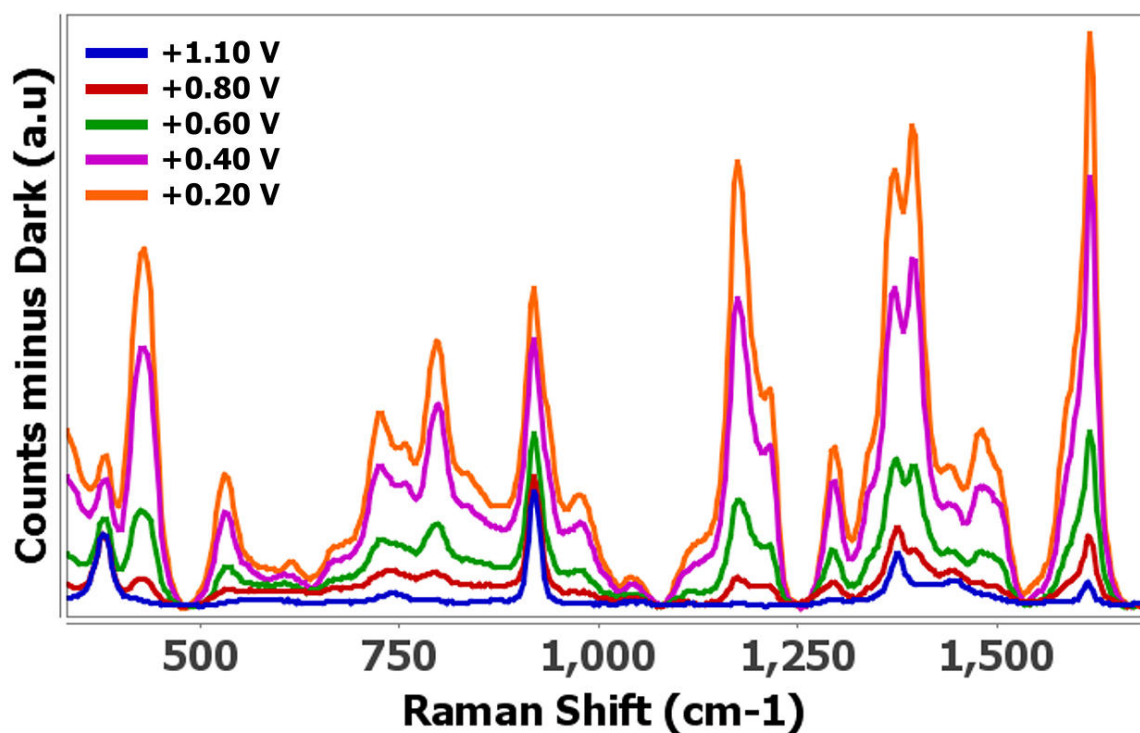
mol/L en acetonitrilo usando las condiciones experimentales descritas. **Figura 3a** muestra los procesos de oxidación y reducción del electrodo de oro a +1,80 V y +1,03 V, respectivamente.

Los espectros Raman se monitorearon simultáneamente durante el procedimiento electroquímico. Aunque se registraron más de 50 espectros durante el experimento, solo se representa una selección de ellos en **Figura 3b** para visualizar mejor la evolución de la señal óptica. La intensidad Raman aumenta durante la exploración catódica, alcanzando su valor máximo a +0,20 V. Las bandas Raman características asociadas a los modos vibratorios están perfectamente definidas.

El mismo experimento se llevó a cabo con concentraciones variables de cristal violeta. Análisis de la intensidad asociada a la banda Raman a 1175 cm^{-1} permite la detección de $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ de cristal violeta, lo que demuestra el nivel de sensibilidad que se puede lograr con este método.



a)



b) a) Voltamograma cíclico y b) evolución de espectros Raman a diferentes potenciales obtenidos en cristal violeta 0,1 mmol/L y TBA 0,1 mol/L en acetonitrilo mientras se escanea el potencial de +0,70 V a +2,00 V y de vuelta a +0,60 V. El tiempo de integración fue de 2000 ms.

Figura 3. a) Voltamograma cíclico y b) evolución de espectros Raman a diferentes potenciales obtenidos en cristal violeta 0,1 mmol/L y TBA 0,1 mol/L en

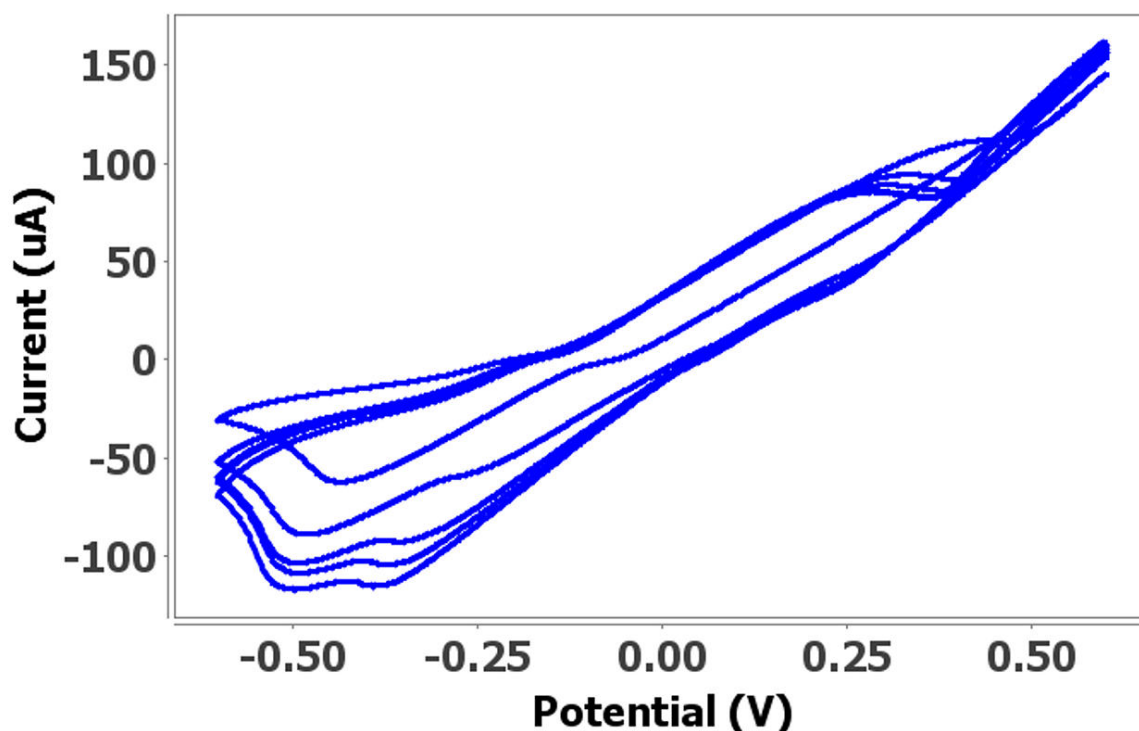
acetonitrilo mientras se escanea el potencial de +0,70 V a +2,00 V y de vuelta a +0,60 V. El tiempo de integración fue de 2000 ms.

RESULTADOS: EFECTO SERS CON UN ELECTRODO DE PLATA

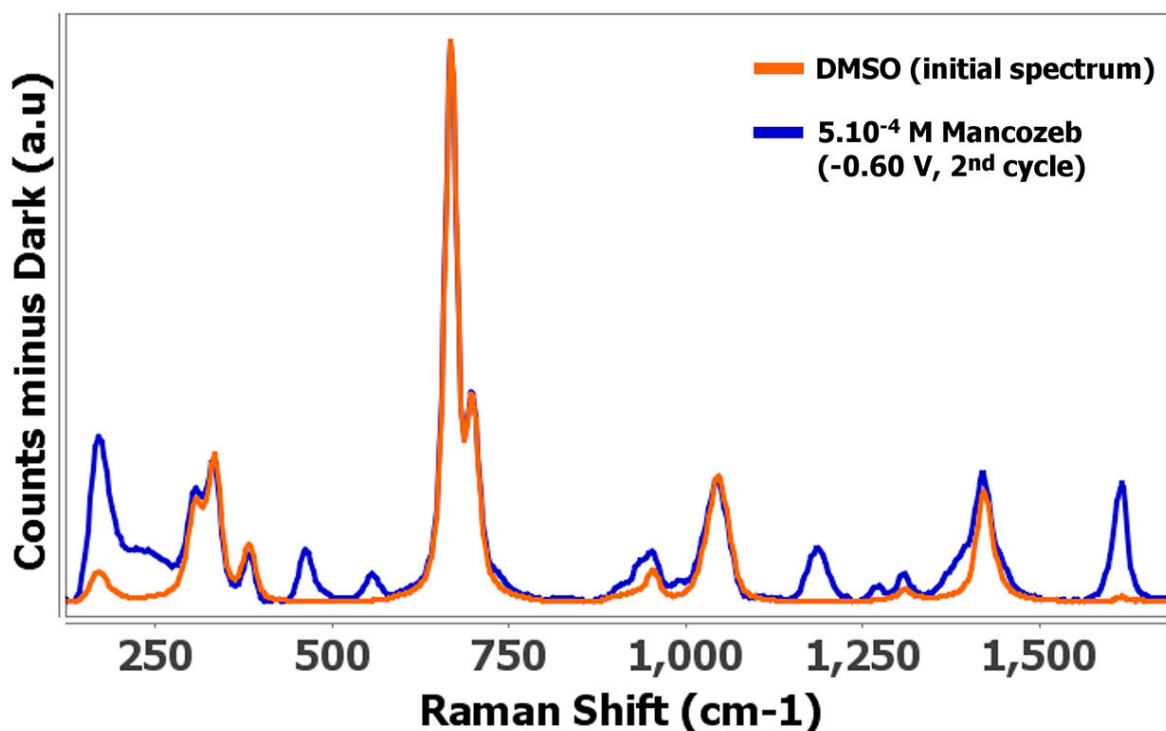
Al igual que el ejemplo anterior con el oro, la activación electroquímica de las superficies de los electrodos de plata también produce una mejora de la intensidad Raman. La detección espectroelectroquímica de mancozeb en un solvente orgánico se realizó con el electrodo Ag para probar este concepto. Mancozeb es un fungicida insoluble en agua. Pruebas de solubilidad previas concluyeron que el DMSO es uno de los mejores solventes para asegurar la solubilidad de este pesticida. Las condiciones experimentales se optimizaron trabajando en 0,5 mmol/l de mancozeb y 0,1 mol/l de

TBA en DMSO. En este caso, el potencial se escaneó entre +0,60 V y -0,60 V durante cinco ciclos (**Figura 4a**) ya que la activación de la superficie de plata en este medio orgánico requiere un ciclo inicial con fines de pretratamiento.

Figura 4b muestra que aunque varias bandas Raman están relacionadas con el solvente DMSO, las señales características de mancozeb se centraron en 240, 422, 463, 516, 560, 660, 912, 990, 1187, 1272, 1522 y 1615 cm^{-1} también se detectan a -0,60 V (segundo ciclo).



a)



b) a) Voltamograma cíclico y b) Espectros Raman obtenidos en 0,5 mmol/L de mancozeb y 0,1 mol/L de TBA en DMSO mientras se explora el potencial de +0,60 V a -0,60 V durante cinco ciclos. El tiempo de integración fue de 2000 ms.

Figura 4. a) Voltamograma cíclico y b) Espectros Raman obtenidos en 0,5 mmol/L de mancozeb y 0,1 mol/L de TBA en DMSO mientras se explora el

potencial de +0,60 V a -0,60 V durante cinco ciclos. El tiempo de integración fue de 2000 ms.

La intensidad Raman de mancozeb se evaluó durante todo el experimento y se mantiene constante desde los ciclos 2 al 5. Por lo tanto, solo se requieren dos

ciclos, el primero para pretratar la superficie y el segundo para producir su activación SERS.

CONCLUSIONES

Algunos protocolos EC-SERS son tediosos, complejos y se limitan a soluciones acuosas. Los requisitos instrumentales también pueden complicar la mejora de la activación electroquímica de los electrodos metálicos. Este estudio abarcó la detección de dos moléculas diferentes (cristal violeta y mancozeb) realizadas por espectroelectroquímica Raman en

disolventes orgánicos (acetonitrilo y DMSO). La activación electroquímica, que consiste en una oxidación inicial seguida de una exploración de reducción, permite la detección de 1 $\mu\text{mol/L}$ de cristal violeta. De particular interés es la detección de mancozeb, un fungicida insoluble en agua que requiere medios orgánicos como, por ejemplo, DMSO.

REFERENCIAS

1. González-Hernández, J.; Ott, C. M.; Arcos-Martínez, M. J.; et al. Determinación rápida de los 'máximos legales' 4-MMC y 4-MEC mediante espectroelectroquímica: voltamperometría cíclica simultánea y espectroscopia Raman mejorada en superficie in situ. *Sensores* **2022**, 22 (1), 295. <https://doi.org/10.3390/s22010295>.
2. Ibáñez, D.; González-García, M. B.; Hernández-Santos, D.; Fanjul Bolado, P. Detección de plaguicidas de ditiocarbamato, cloronicotilo y organofosforados mediante activación electroquímica de características SERS de electrodos serigrafiados. *Spectrochimica Acta Parte A: Espectroscopía Molecular y Biomolecular* **2021**, 248, 119174. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119174>.

NOTAS DE APLICACIÓN RELACIONADAS

AN-SEC-001 - Espectroelectroquímica: una técnica analítica autovalidada – Confirma los resultados a través de dos rutas diferentes en un solo experimento

AN-SEC-002 - Recopilación de información de experimentos espectroelectroquímicos - Cálculo de parámetros electroquímicos a partir de datos

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



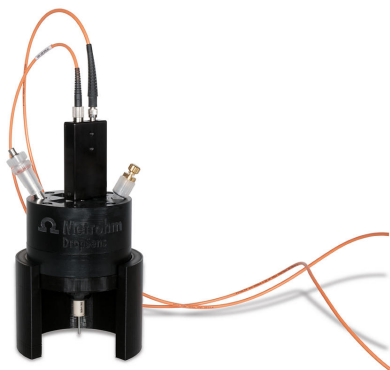
Aparato Raman espectroelectroquímico (láser de 785 nm)

SPELECRAMAN es un aparato para realizar medidas espectroelectroquímicas Raman. Combina en un solo instrumento un láser de clase 3B (785 nm $\pm$ 0,5), un bipotenciostato-galvanostato y un espectrómetro (gama de longitudes de onda de 787-1027 nm y desplazamiento Raman 35-3000 cm^{-1}) e incluye un software específico para espectroelectroquímica que permite la sincronización de experimentos electroquímicos y ópticos.



Sonda Raman

Sonda de reflexión diseñada para su uso con una sola excitación de 785 nm de longitud de onda (hasta 500 mW). Adecuada para trabajar con celda Raman de DropSens para electrodos serigrafiados o con cualquier configuración Raman convencional.



Celda espectroelectroquímica Raman para electrodos convencionales

Celda fabricada en PEEK para medidas espectroelectroquímicas. Diseñada para el uso con la sonda Raman, ref. RAMANPROBE, y electrodos convencionales de Metrohm.