



Application Note AN-RA-006

Nuove strategie per ottenere l'effetto SERS nei solventi organici

Miglioramento delle caratteristiche SERS mediante attivazione elettrochimica in mezzi non acquosi

La combinazione di elettrochimica (EC) e diffusione Raman potenziata dalla superficie (SERS) ha ricevuto una crescente attenzione negli ultimi anni a causa delle potenti caratteristiche associate all'effetto EC-SERS [1,2]. In particolare, l'attivazione elettrochimica di elettrodi metallici consente la generazione di substrati SERS che a loro volta migliorano l'intensità Raman in un singolo esperimento.

Sono stati sviluppati molti metodi elettrochimici ma

sono tradizionalmente limitati ai mezzi acquosi. La spettroelettrochimica Raman in soluzioni organiche è un'alternativa interessante, ma è ancora necessario sviluppare nuove procedure EC-SERS.

Questa Application Note dimostra che l'attivazione elettrochimica degli elettrodi d'oro e d'argento consente il rilevamento di coloranti e pesticidi nei terreni organici.

STRUMENTAZIONE E SOFTWARE

Le misurazioni sono state eseguite utilizzando uno strumento SPELEC RAMAN (laser a 785 nm), una sonda Raman corrispondente alla lunghezza d'onda del laser e una cella spettroelettrochimica Raman per elettrodi convenzionali (Figura 1).

Gli elettrodi di lavoro in oro e argento sono stati usati in combinazione rispettivamente con elettrodi di riferimento e contatori in acciaio e Ag/AgCl. Lo strumento SPELEC RAMAN è stato controllato con DropView SPELEC, un software di spettroelettrochimica dedicato che acquisisce simultaneamente informazioni elettrochimiche e ottiche. Tutto l'hardware e il software utilizzato per questo studio è mostrato in Tabella 1.



Figure 1. Strumento SPELEC RAMAN e sonda Raman utilizzati in combinazione con una cella spettroelettrochimica Raman per elettrodi convenzionali.

Tabella 1. Panoramica delle apparecchiature hardware e software

Strumentazione	Codice Metrohm
Strumento SPELEC RAMAN	SPELECRAMAN
Raman Probe	RAMANPROBE
Cella spettroelettrochimica Raman per elettrodi convenzionali	RAMANCELL-C
Punta dell'elettrodo in oro	6.09395.034
Punta dell'elettrodo in argento	6.09395.044
Elettrodo in acciaio separato	6.0343.110
Elettrodo di riferimento Ag/AgCl	6.0728.120
Software DropView SPELEC	DropView SPELEC

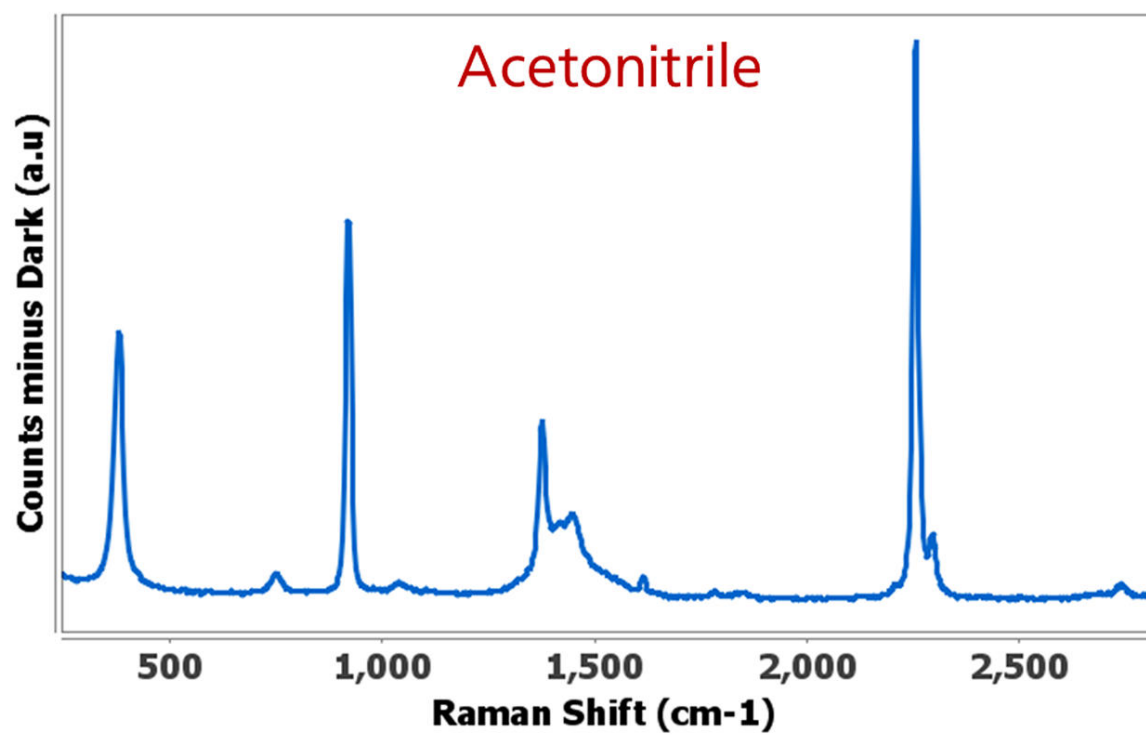
APPLICATION: EFFETTO SERS NEI MEZZI ORGANICI

I solventi organici presentano tipicamente molte bande Raman che potrebbero compromettere l'analisi delle bande caratteristiche della molecola di interesse. La Figura 2 mostra gli spettri Raman di 12

diversi solventi organici. La selezione media è una condizione importante che deve essere considerata per ogni applicazione.



a)



b)



c)



d)



e)



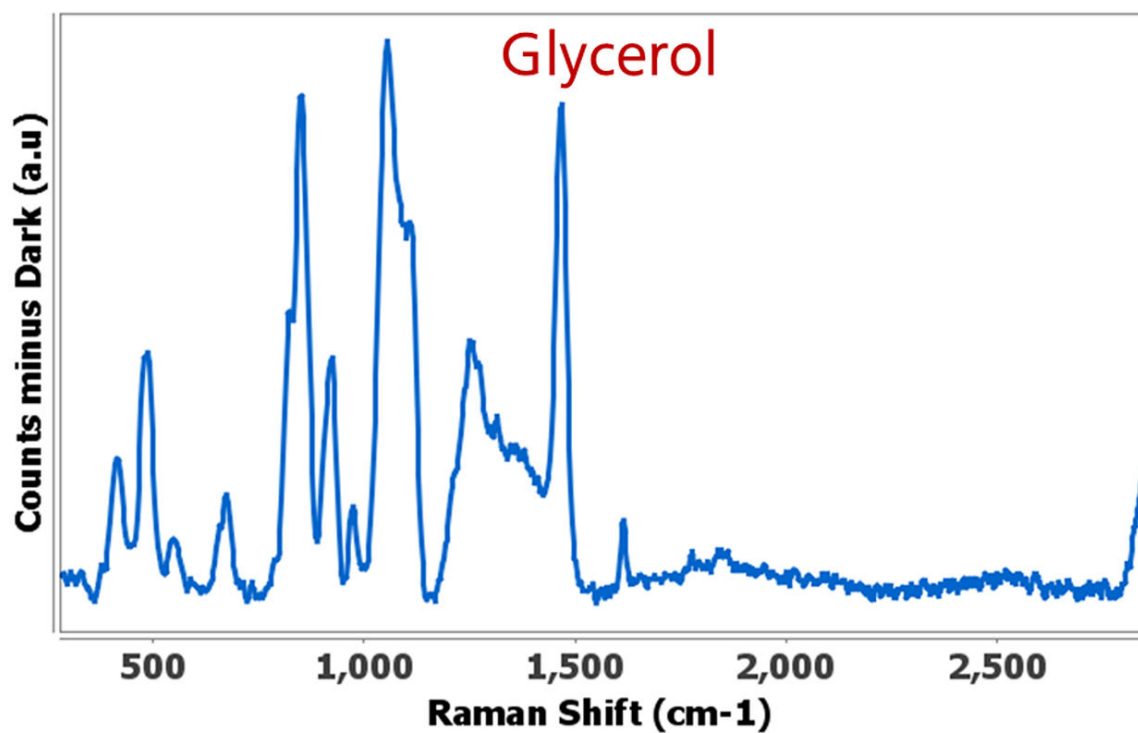
f)



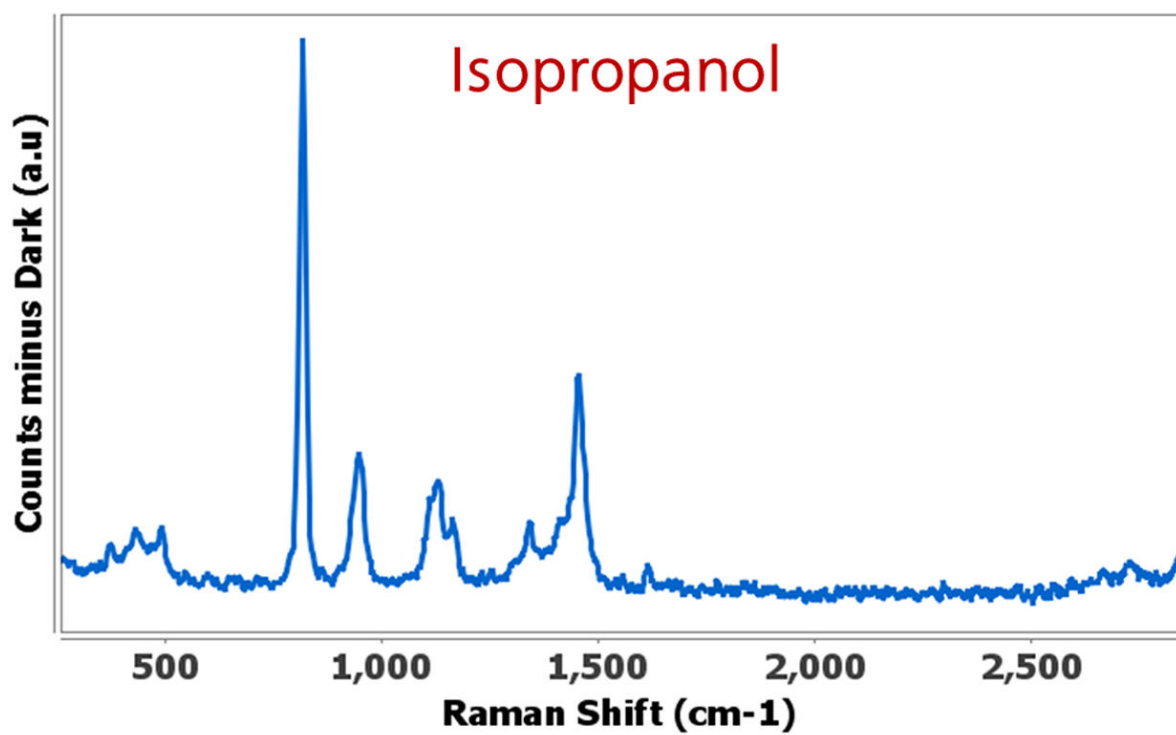
g)



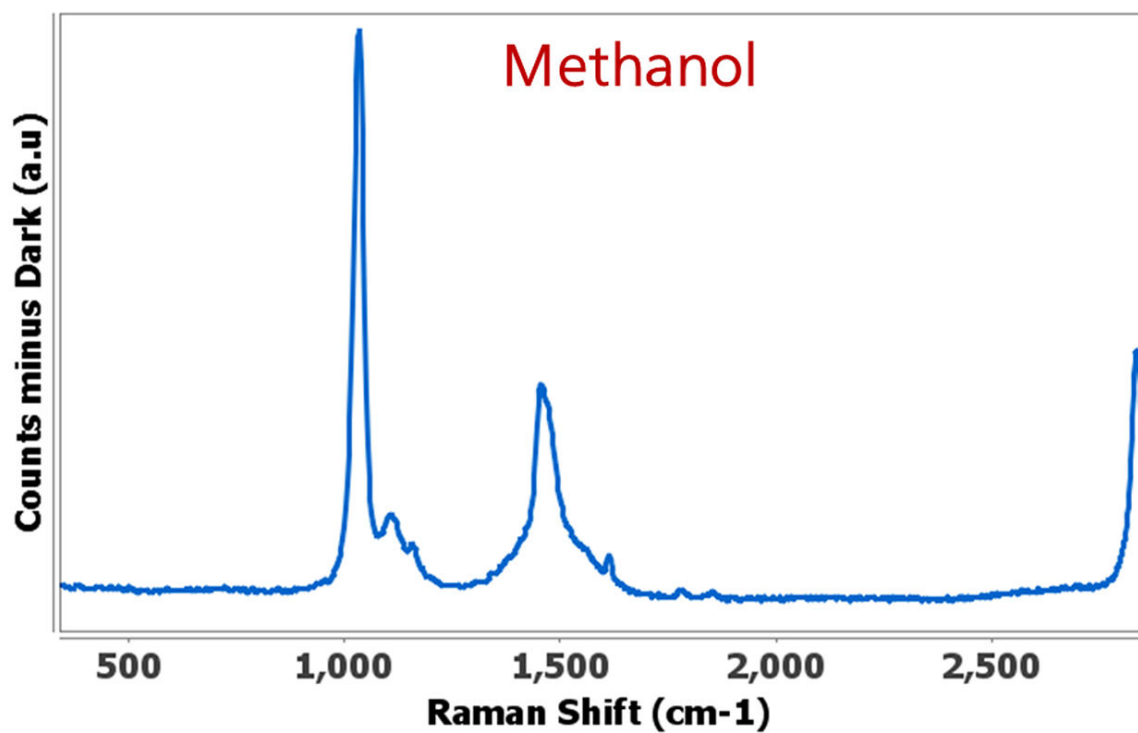
h)



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).

Figura 2. Spettri Raman caratteristici di a) acetone, b) acetonitrile, c) cicloesano, d) cloroformio, e) diclorometano, f) dimetilformammide (DMF), g)

dimetilsolfossido (DMSO), h) etanolo, i) glicerolo, j) isopropanolo, k) metanolo, e l) tetraidrofurano (THF).

RISULTATI: EFFETTO SERS CON ELETTRODO IN ORO

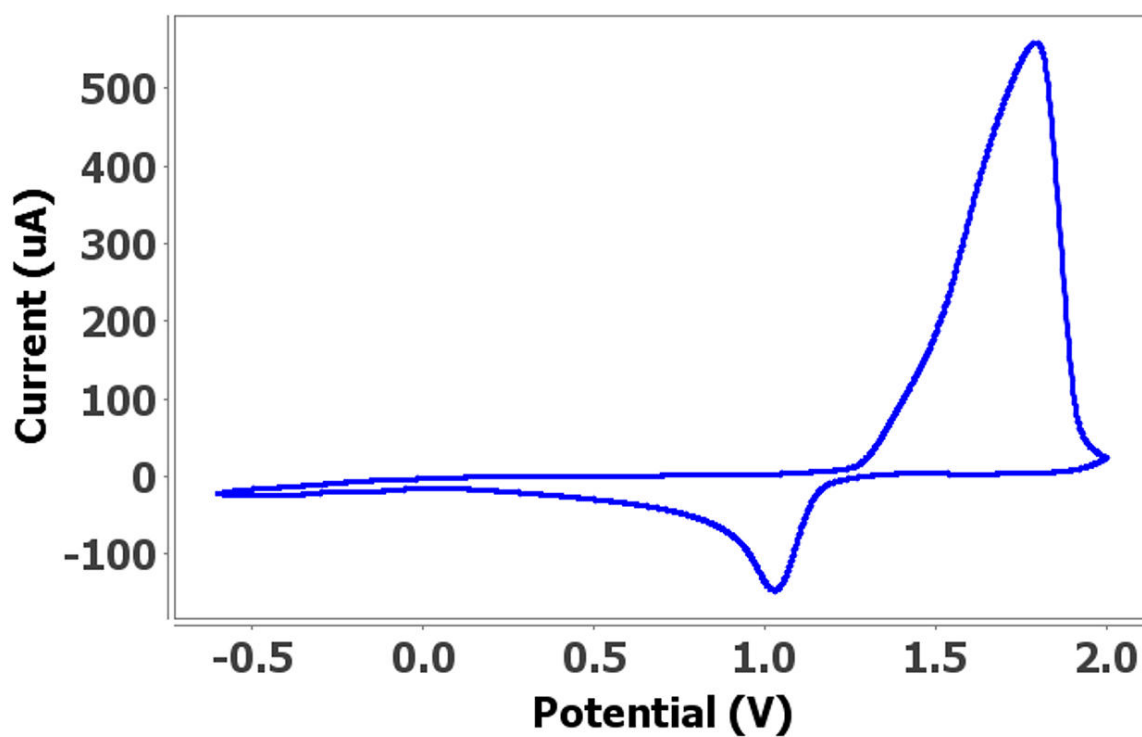
Come prova del concetto, il rilevamento del cristalvioletto (un colorante ampiamente utilizzato nella spettroscopia Raman) viene effettuato in mezzi organici con l'elettrodo Au (**Tabella 1**). L'attivazione elettrochimica di questo elettrodo consiste nell'ossidazione iniziale della superficie dell'oro seguita dalla sua successiva riduzione per generare nanostrutture metalliche con proprietà SERS durante la scansione catodica.

Al fine di ottenere il massimo fattore di potenziamento, il rilevamento spettroelettrochimico del cristalvioletto è stato valutato in diversi mezzi organici. I migliori risultati sono stati ottenuti lavorando in acetonitrile con TBA (tetrabutylammonio esafluorofosfato) come elettrolita di supporto. Il potenziale è stato scansionato da +0,70 V a +2,00 V e di nuovo a -0,60 V nella scansione catodica, ritornando al potenziale iniziale (+0,70 V) alla fine dell'esperimento. Il voltammogramma ciclico mostrato nella **Figura 3a** è stato ottenuto in 0,1

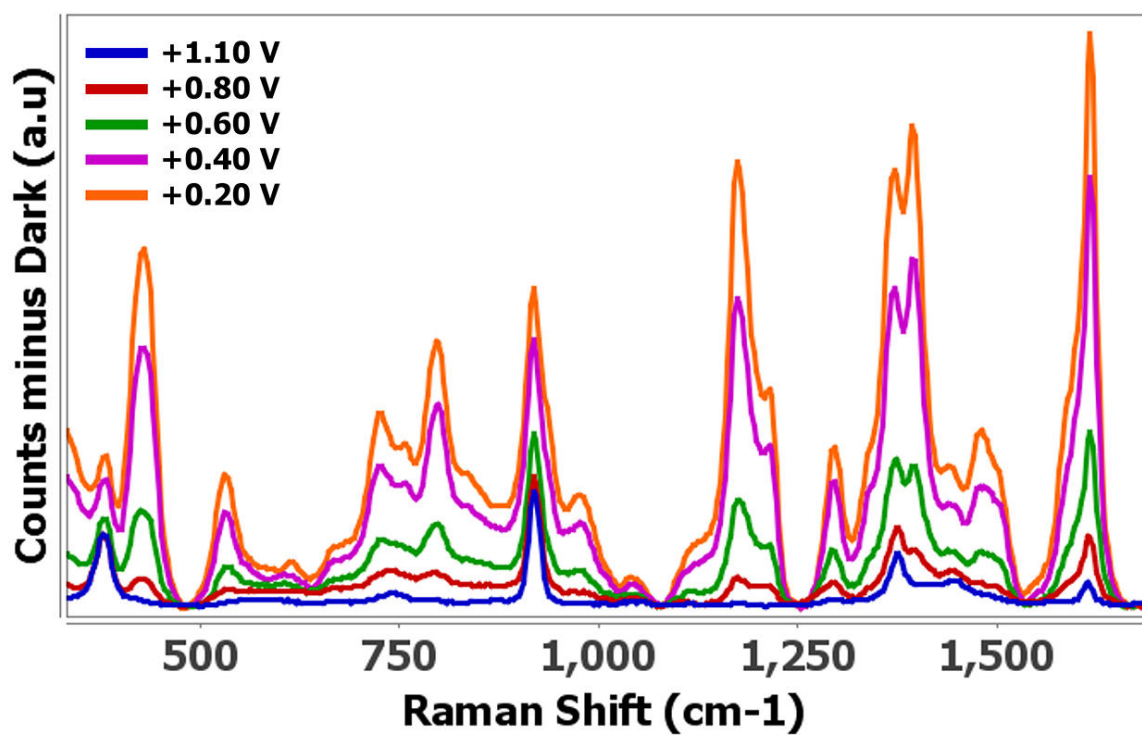
mmol/L di cristalvioletto e 0,1 mol/L di TBA in acetonitrile utilizzando le condizioni sperimentali descritte. La **Figura 3a** mostra i processi di ossidazione e riduzione dell'elettrodo d'oro rispettivamente a +1,80 V e +1,03 V.

Gli spettri Raman sono stati monitorati contemporaneamente durante la procedura elettrochimica. Sebbene durante l'esperimento siano stati registrati più di 50 spettri, solo una selezione di essi viene tracciata nella **Figura 3b** per visualizzare meglio l'evoluzione del segnale ottico. L'intensità Raman aumenta durante la scansione catodica, raggiungendo il suo valore massimo a +0,20 V. Le caratteristiche bande Raman associate ai modi vibrazionali sono perfettamente definite.

Lo stesso esperimento è stato effettuato con diverse concentrazioni di cristalvioletto. L'analisi dell'intensità associata alla banda Raman a 1175 cm^{-1} consente il rilevamento di $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ cristalvioletto, dimostrando il livello di sensibilità ottenibile con questo metodo.



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.

Figura 3. a) Voltammogramma ciclico e b) evoluzione degli spettri Raman a diversi potenziali ottenuti in cristalliolettrolita 0,1 mmol/L e TBA 0,1 mol/L in

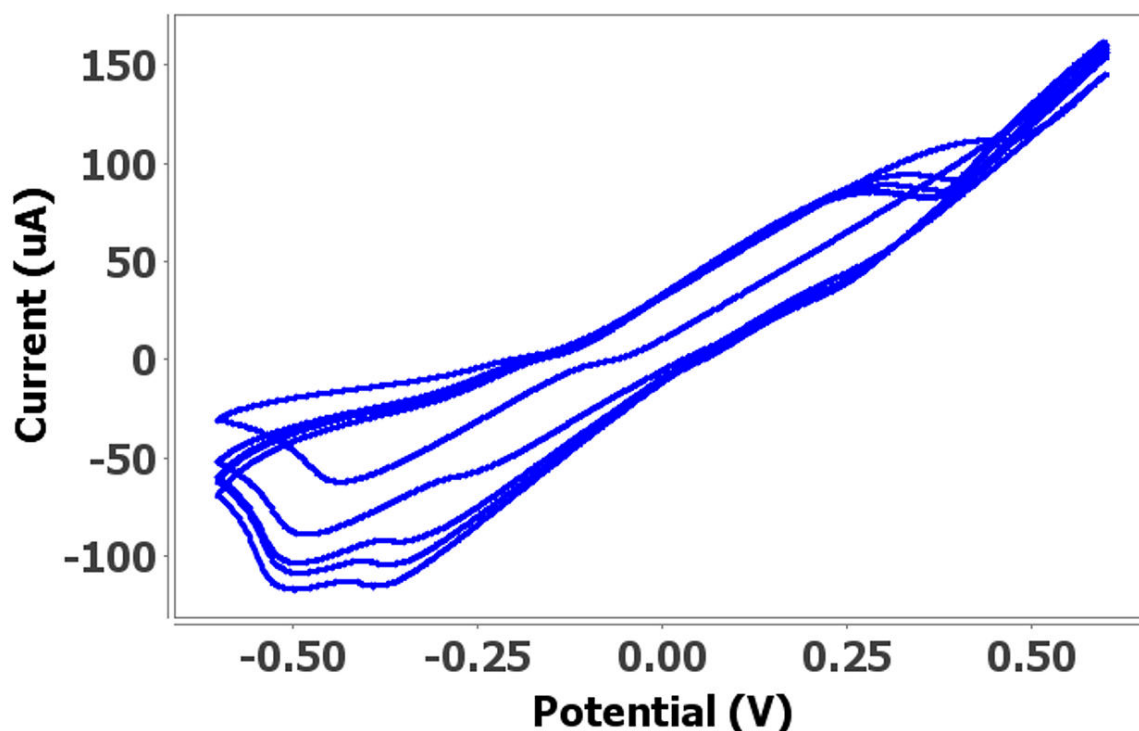
acetonitrile durante la scansione del potenziale da +0,70 V a +2,00 V e ritorno a -0,60 V. Il tempo di integrazione è stato di 2000 ms.

RISULTATI: EFFETTO SERS CON UN ELETTRODO D'ARGENTO

Come l'esempio precedente con l'oro, anche l'attivazione elettrochimica delle superfici degli elettrodi d'argento produce un aumento dell'intensità Raman. La rilevazione spettroelettrochimica di mancozeb in un solvente organico è stata eseguita con l'elettrodo Ag per dimostrare questo concetto. Il mancozeb è un fungicida insolubile in acqua. I precedenti test di solubilità hanno concluso che il DMSO è uno dei migliori solventi per garantire la solubilità di questo pesticida. Le condizioni sperimentali sono state ottimizzate lavorando in 0,5 mmol/L mancozeb e 0,1 mol/L TBA in DMSO. In

questo caso, il potenziale è stato scansionato tra +0,60 V e -0,60 V per cinque cicli (**Figura 4a**) poiché l'attivazione della superficie d'argento in questo mezzo organico richiede un ciclo iniziale per scopi di pretrattamento.

La **Figura 4b** mostra che sebbene diverse bande Raman siano correlate al solvente DMSO, vengono rilevati anche segnali caratteristici di mancozeb centrati a 240, 422, 463, 516, 560, 660, 912, 990, 1187, 1272, 1522 e 1615 cm^{-1} a -0,60 V (secondo ciclo).



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.

Figura 4. a) voltammogramma ciclico e b) spettri Raman ottenuti in 0,5 mmol/L mancozeb e 0,1 mol/L TBA in DMSO durante la scansione del potenziale da

+0,60 V a -0,60 V per cinque cicli. Il tempo di integrazione è stato di 2000 ms.

L'intensità Raman di mancozeb è stata valutata durante l'intero esperimento e rimane costante dai cicli 2 a 5. Pertanto, sono necessari solo due cicli: il

primo per pretrattare la superficie e il secondo per produrre la sua attivazione SERS.

CONCLUSIONE

Alcuni protocolli EC-SERS sono noiosi, complessi e limitati a soluzioni acquose. I requisiti strumentali possono anche complicare il miglioramento dell'attivazione elettrochimica degli elettrodi metallici. Questo studio ha coperto la rilevazione di due diverse molecole (crystal violet e mancozeb) eseguita mediante spettroelettrochimica Raman in solventi

organici (acetonitrile e DMSO). L'attivazione elettrochimica, che consiste in un'ossidazione iniziale seguita da una scansione di riduzione, consente la rilevazione di 1 $\mu\text{mol/L}$ di crystalvioletto. Di particolare interesse è la rilevazione del mancozeb, un fungicida insolubile in acqua che richiede mezzi organici come, ad esempio, DMSO.

RIFERIMENTI

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>.

APPLICATION NOTES CORRELATE

AN-SEC-001 - Spettroelettrochimica: una tecnica analitica autovalidata – Conferma i risultati attraverso due percorsi diversi in un unico esperimento

AN-SEC-002 - Raccolta di informazioni da esperimenti spettroelettrochimici – Calcolo di parametri elettrochimici dai dati

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



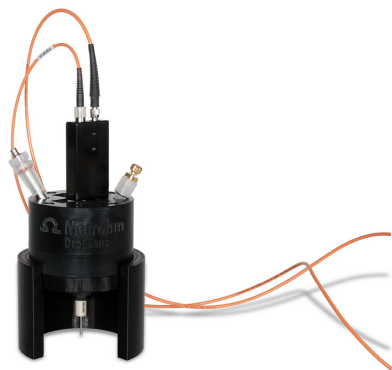
Strumento spettroelettrochimico Raman (laser 785 nm)

SPELECRAMAN è uno strumento per l'esecuzione di misure spettroelettrochimiche Raman. In un'unica scatola combina un laser classe 3B (785 nm $\pm$ 0,5), un bipotenziostato/galvanostato e uno spettrometro (intervallo di lunghezza d'onda 787-1.027 nm e shift Raman 35-3.000 cm^{-1}) e include un software spettroelettrochimico dedicato che permette la sincronizzazione degli esperimenti ottici ed elettrochimici.



Sonda Raman

Sonda di riflessione progettata per essere utilizzata con una lunghezza d'onda di eccitazione singola da 785 nm (fino a 500 mW). Idonea per il funzionamento con la cella Raman DropSens per elettrodi a membrana o con qualsiasi configurazione Raman convenzionale.



Cella spettroelettrochimica Raman per elettrodi convenzionali

Cella in PEEK per misure spettroelettrochimiche Raman. Progettata per l'uso con rif. SONDA RAMAN e con gli elettrodi Metrohm convenzionali.