



Application Note AN-RA-006

有機溶媒中でSERS効果を得るための新しい戦略

有機溶媒中における電気化学的活性化によるSERS特性の増強

電気化学(EC)と表面増強ラマン散乱(SERS)の組み合わせは、EC-SERS 効果に由来する強力な特性により、ここ数年で大きな注目を集めています[1,2]。とりわけ、金属電極を電気化学的に活性化することで、一つの実験でラマン強度を増強する SERS 基板を生成することが可能になります。

多くの電気化学的手法が開発されていますが、従来

は水系媒体に限定される傾向がありました。有機溶媒中でのラマン分光電気化学法は興味深い代替手段ではありますが、新たな EC-SERS 手法の開発は依然として必要とされています。

本アプリケーションノートでは、金および銀電極を電気化学的に活性化することで、有機媒体中で色素や農薬を検出できることを説明しています。

装置およびソフトウェア

実験は、SPELEC RAMAN 分光装置(785 nm レーザー)、レーザー波長に対応したラマンプローブ、および従来型電極用のラマン分光電気化学セル(図1)を用いて行いました。

金および銀の作用電極は、それぞれ鉄および Ag/AgCl の対電極および参照電極と組み合わせて用いました。SPELEC RAMAN 分光装置は、電気化学情報と光学情報を同時に取得できる専用の分光電気化学ソフトウェアである DropView SPELEC によりコントロールしました。本実験で用いたすべてのハードウェアおよびソフトウェアは、表1にまとめています。



図 1. SPELEC RAMAN 分光装置およびラマンプローブは、従来型電極用のラマン分光電気化学セルと組み合わせて用いました

表 1. 装置、部品およびソフトウェアの概要

装置	メトローム製品番号等
SPELEC ラマン分光装置	SPELECRAMAN
ラマンプローブ	RAMANPROBE
従来型電極用ラマン分光電気化学セル	RAMANCELL-C
Gold electrode tip	6.09395.034
Silver electrode tip	6.09395.044
分離スチール電極	6.0343.110
Ag/AgCl参照電極	6.0728.120
DropView SPELEC ソフトウェア	DropView SPELEC

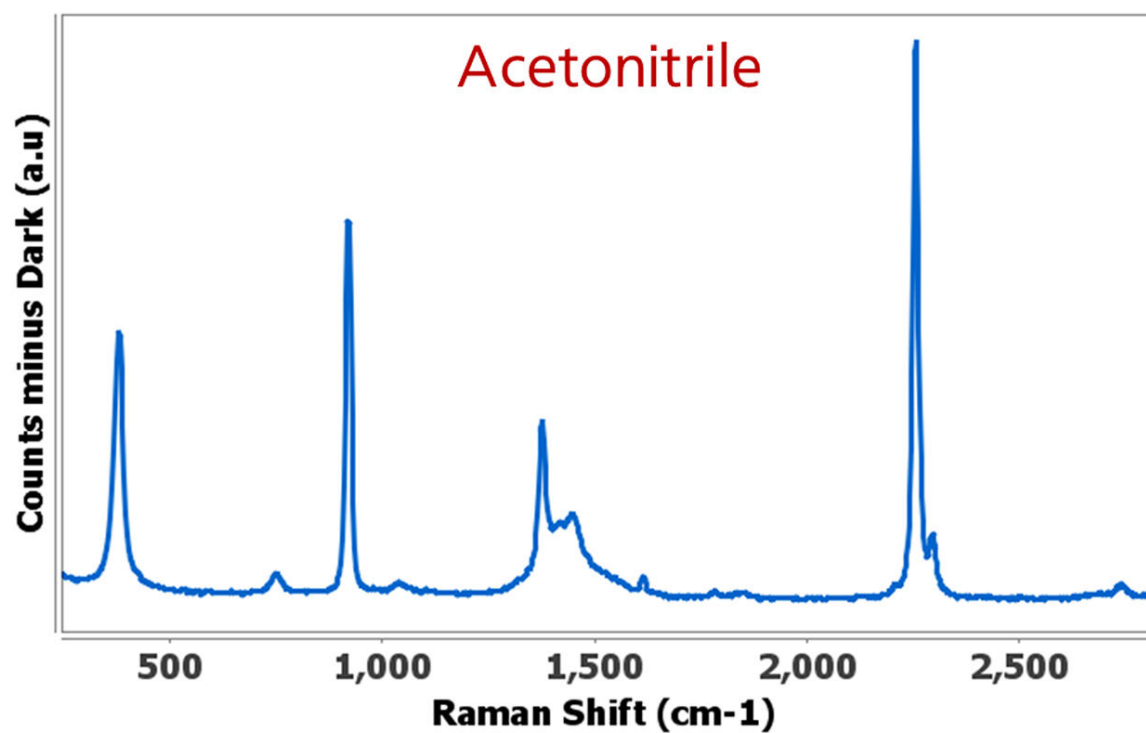
アプリケーション：有機溶媒中におけるSERS効果の利用

有機溶媒は通常、多くのラマンバンドを示すため、対象分子の特徴的なバンドの解析に影響を与える可能性があります。図2には、12種類の異なる有機溶

媒のラマンスペクトルを示しています。使用する媒体の選択は、各アプリケーションにおいて考慮すべき重要な条件です。



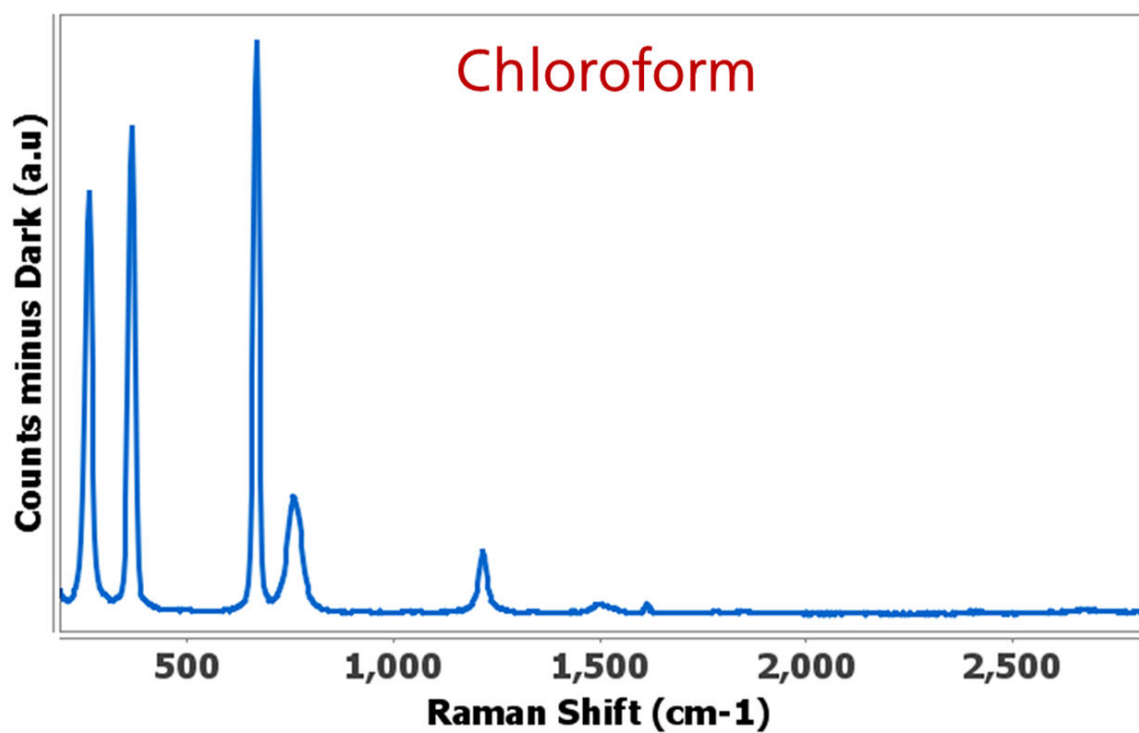
a)



b)



c)



d)



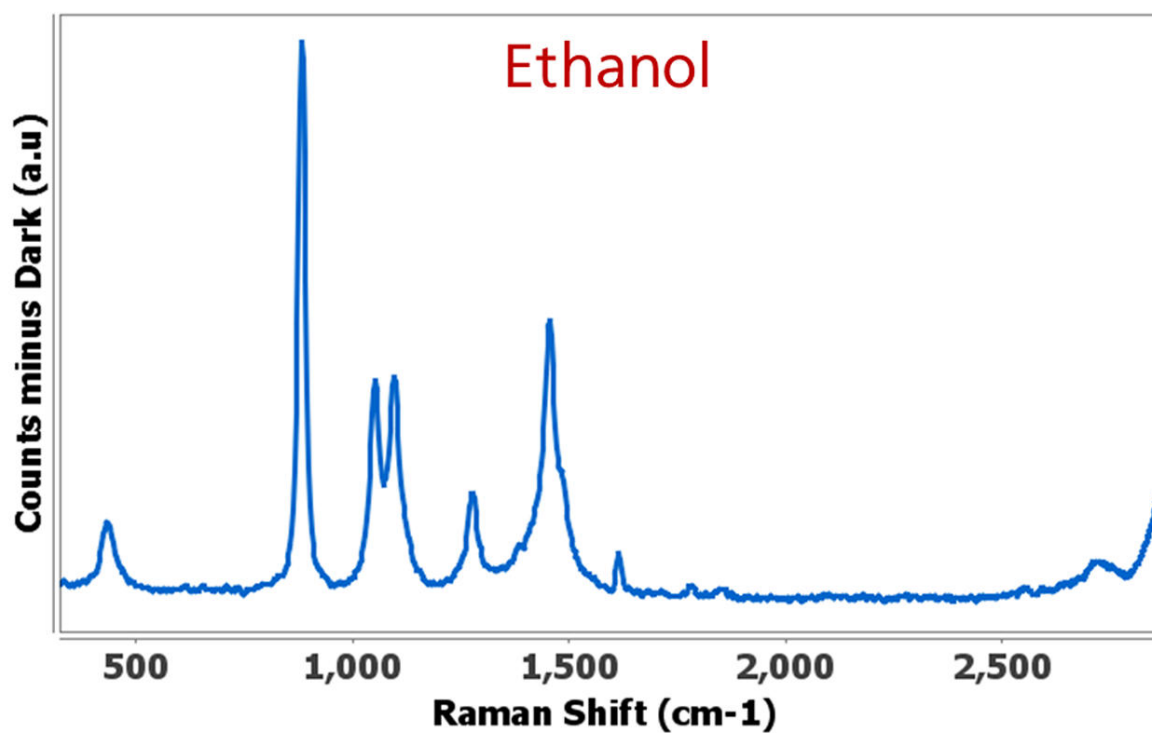
e)



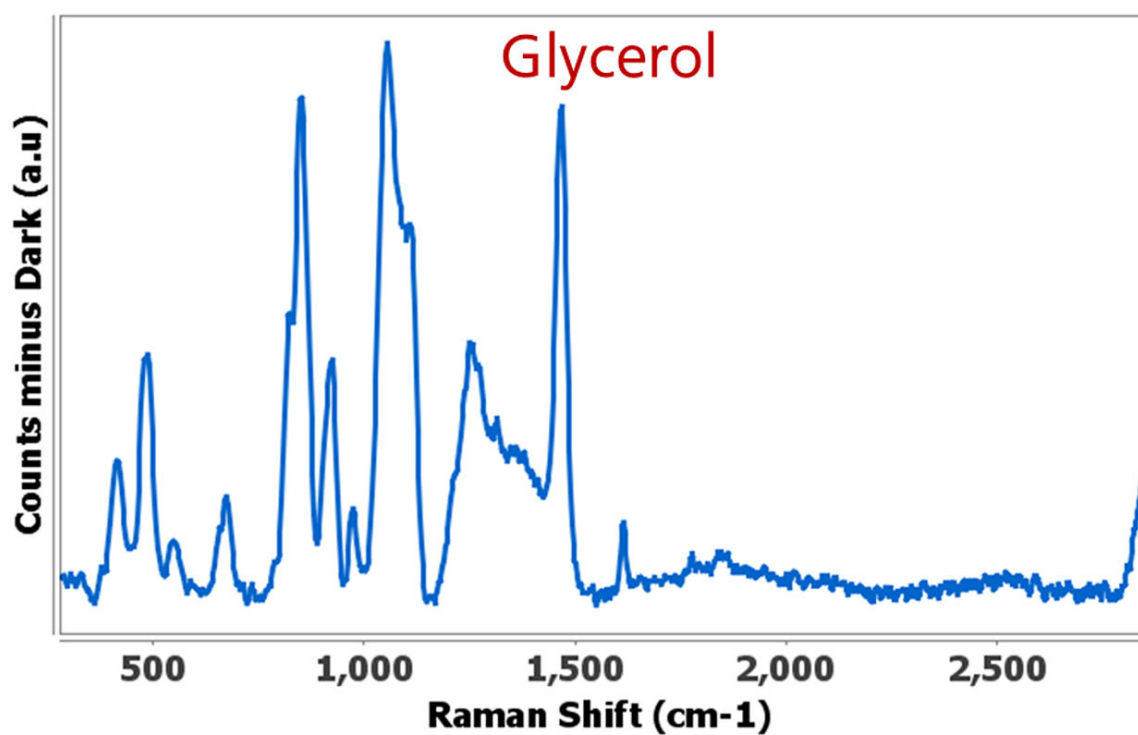
f)



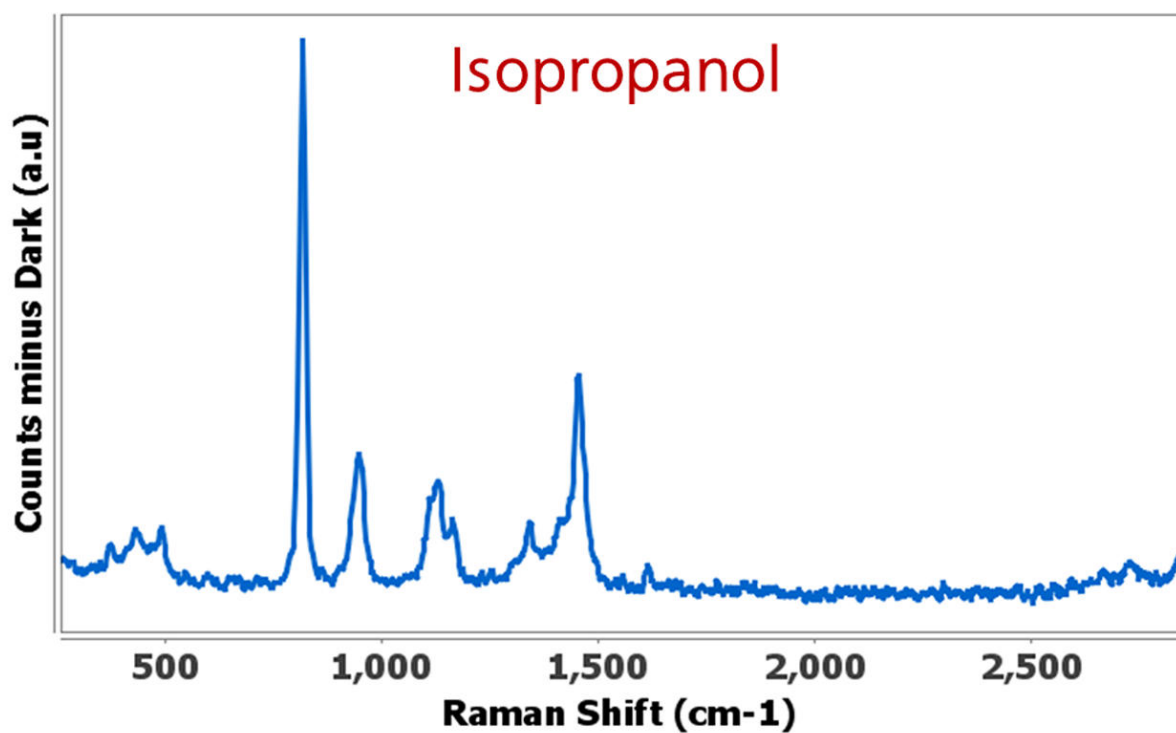
g)



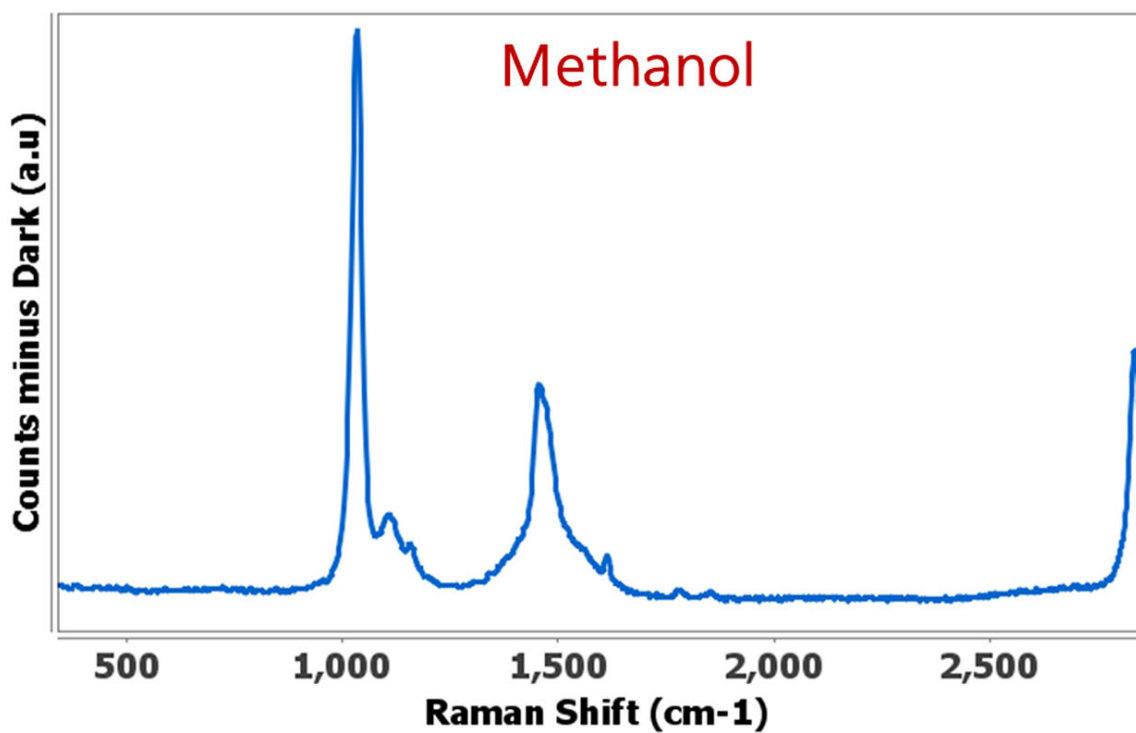
h)



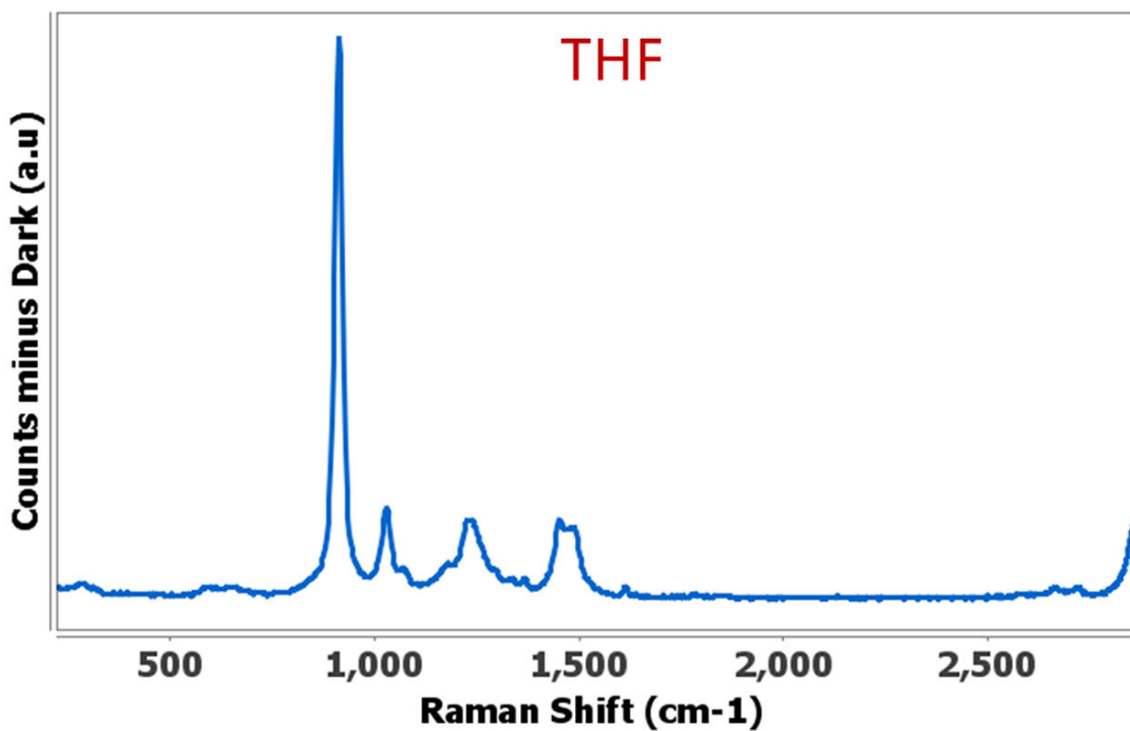
i)



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).

図2. 各溶媒の特徴的ラマンスペクトル: a) アセトン、b) アセトニトリル、c) シクロヘキサノン、d) クロロホルム、e) ジクロロメタン、f) ジメチルホルム

アミド(DMF)、g) ジメチルスルホキシド(DMSO)、h) エタノール、i) グリセロール、j) イソプロパノール、k) メタノール、l) テトラヒドロフラン(THF)

実験結果：金電極を用いたSERS効果の応答

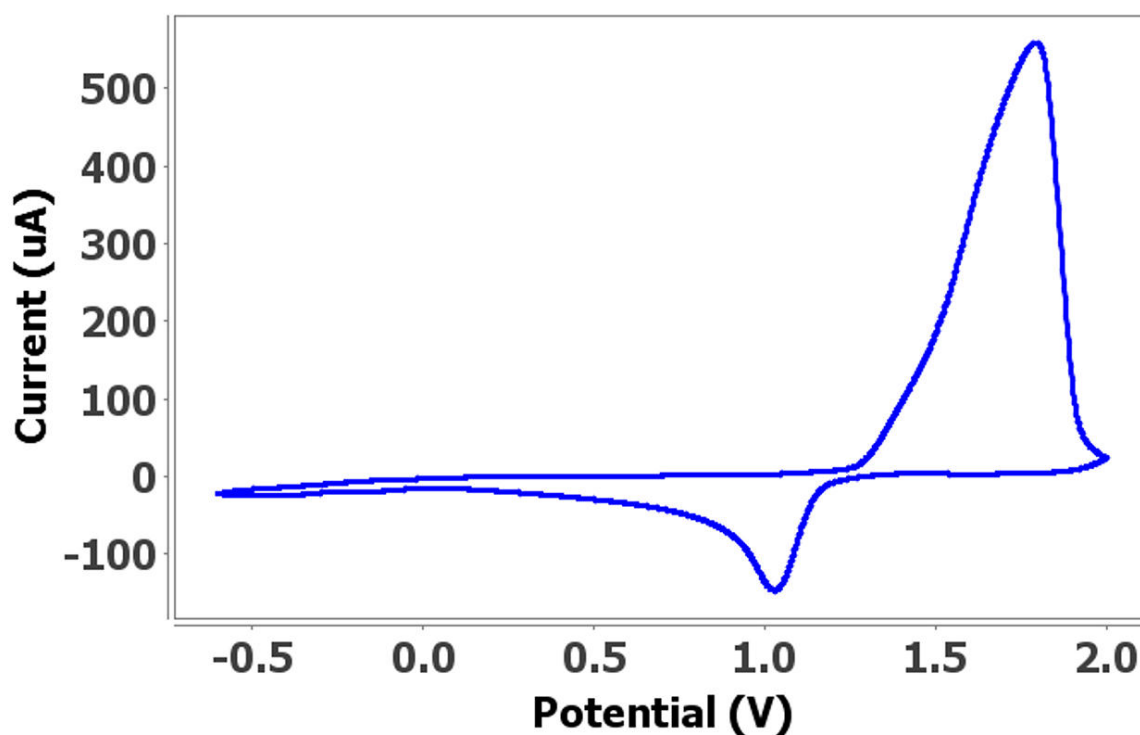
概念実証として、Au 電極を用いて、有機媒体中でクリスタルバイオレット(ラマン分光で広く使用される色素)の検出を行いました(表1)。この電極の電気化学的活性化は、まず金表面の酸化を行い、その後還元を行うことで、陰極スキャン中に SERS 特性を有する金属ナノ構造を生成することから成立いたします。

最大の増強因子を得るために、クリスタルバイオレットの分光電気化学的検出をさまざまな有機媒体で評価しました。最良の結果は、支持電解質としてTBA(テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸)を用いたアセトニトリル媒体で得られました。電位は +0.70 V から +2.00 V までスキャンし、陰極スキャンで -0.60 V まで戻し、実験終了時には初期電位 (+0.70 V) に戻しました。図3a に示すサイクリックボルタンモグラムは、0.1 mmol/L のクリスタルバイオレットおよび 0.1 mol/L の TBA をアセトニ

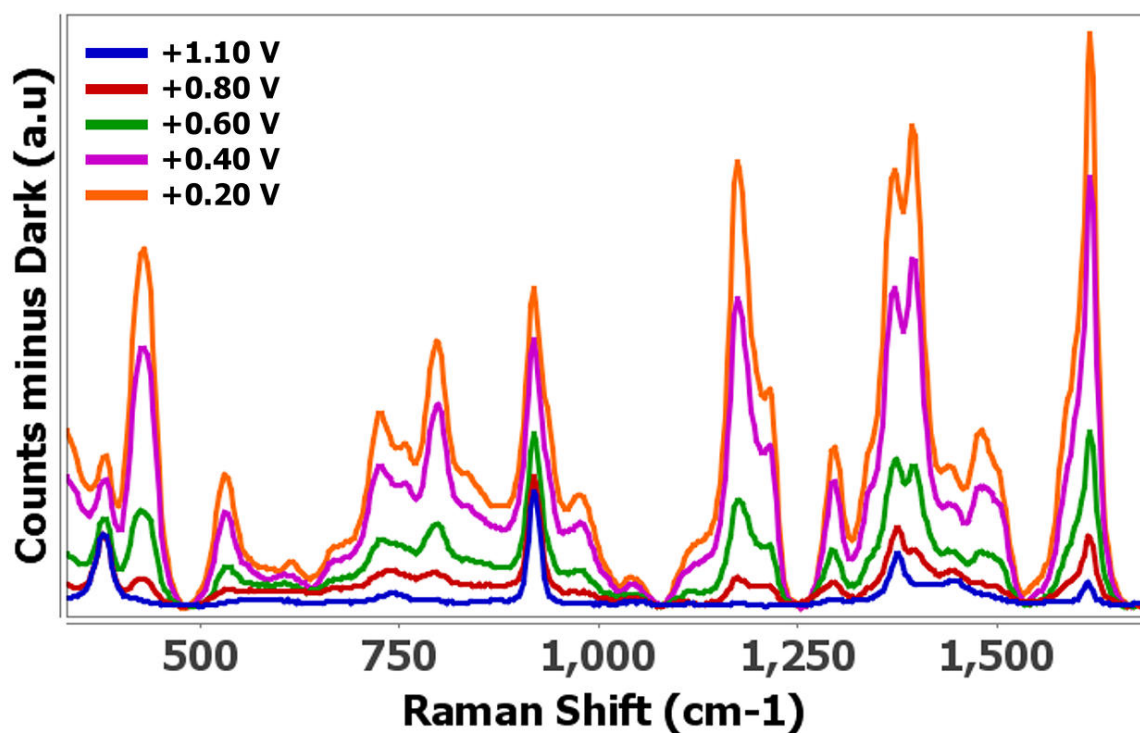
トリル中で、上述の実験条件に従って得られたものです。図3a では、金電極の酸化および還元プロセスがそれぞれ +1.80 V と +1.03 V で観察されます。

電気化学操作中に、ラマンスペクトルは同時にモニタリングしました。実験中には50以上のスペクトルが記録されましたが、光学信号の変化をより分かりやすく示すために、そのうちの一部のみを図3bにプロットしています。陰極スキャン中にラマン強度は増加し、+0.20 V で最大値に達しました。振動モードに対応する特徴的なラマンバンドは、非常に明瞭に観察されます。

同じ実験を、クリスタルバイオレットの濃度を変えて実施しました。1175 cm^{-1} のラマンバンドに対応する強度を解析することで、1 $\mu\text{mol/L}$ のクリスタルバイオレットを検出できることが示され、この手法で達成可能な感度レベルを実証しています。



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.

図 3. a) サイクリックボルタンモグラム、および b) ラマンスペクトルの変化。これらは、0.1 mmol/L のクリスタルバイオレットおよび 0.1 mol/L の TBA をアセトニトリル中で用い、電位を +0.70 V から

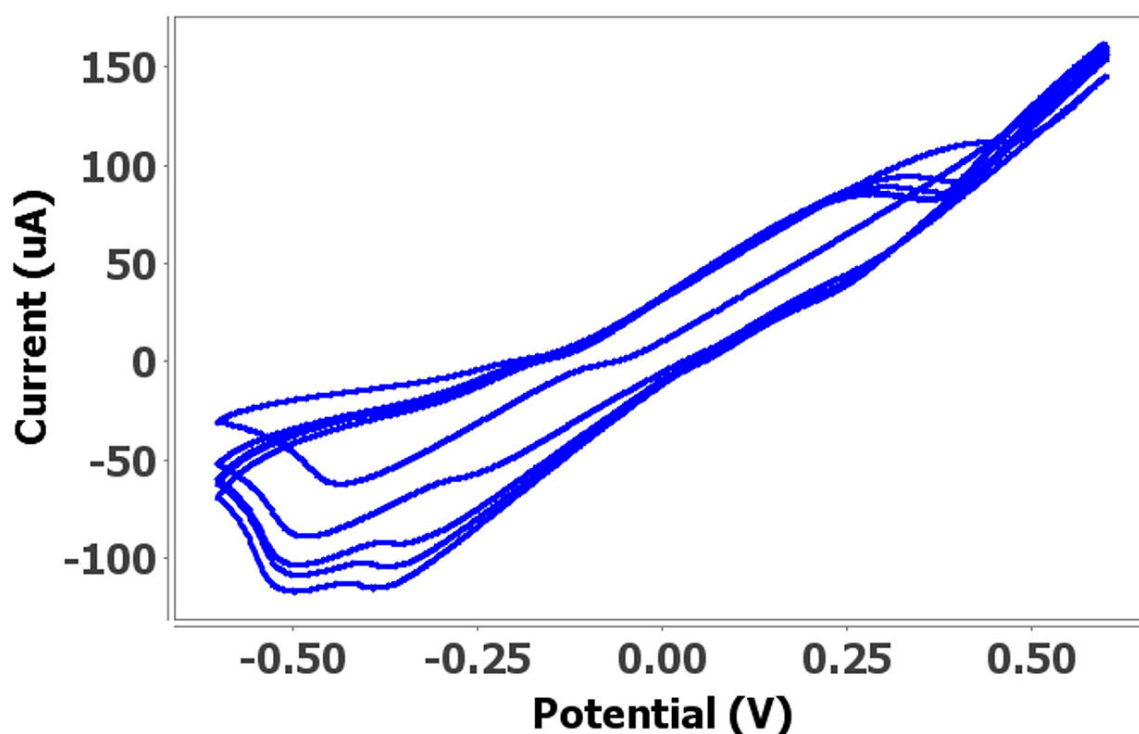
+2.00 V までスキャンし、その後 -0.60 V まで戻した条件で得られたものです。積分時間は 2000 ms でした。

実験結果：銀電極を用いたSERS効果の応答

前述の金電極の例と同様に、銀電極表面の電気化学的活性化もラマン強度の増強をもたらします。この概念を示すために、有機溶媒中でのマンゼブ (Mancozeb) の分光電気化学的検出を銀電極で行いました。マンゼブ (Mancozeb) は水に不溶性の殺菌剤です。事前の溶解性試験の結果、DMSO がこの農薬の溶解性を確保する最適な溶媒の一つであることがわかっています。実験条件は、0.5 mmol/L のマンゼブ (Mancozeb) および 0.1 mol/L の TBA を DMSO 中で用いることで最適化しました。この場合

、銀表面の有機媒体中での活性化には前処理用の初回サイクルが必要であるため、電位は +0.60 V から -0.60 V の範囲で 5 サイクルスキャンしました(図 4a)。

図4bに示すように、いくつかのラマンドバンドは DMSO 溶媒に由来しますが、マンゼブ (Mancozeb) の特徴的な信号(240、422、463、516、560、660、912、990、1187、1272、1522、および 1615 cm^{-1} 中心)も、-0.60 V (第2サイクル) で検出されています。



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.

図 4. a) サイクリックボルタンモグラム、および b) ラマンスペクトル。これらは、0.5 mmol/L のマンゼブ(Mancozeb) および 0.1 mol/L の TBA を

DMSO 中で用い、電位を +0.60 V から -0.60 V まで 5 サイクルスキャンした条件で得られたものです。積分時間は 2000 ms でした。

マンゼブ(Mancozeb) のラマン強度は実験全体を通じて評価され、サイクル 2 から 5 まで一定に保たれています。したがって、必要なサイクルは 2 つだけ

です。1 回目は表面を前処理し、2 回目は SERS 活性化を生成します。

結論

一部の EC-SERS プロトコルは煩雑で複雑であり、水系溶液に限定される場合があります。また、装置要件も金属電極の電気化学的活性化の改善を難しくする要因となります。本研究では、2 種類の分子(クリスタルバイオレットおよびマンゼブ(Mancozeb))の有機溶媒中(アセトニトリルおよび DMSO)でのラマ

ン分光電気化学的検出を取り扱いました。初期酸化に続く還元スキャンからなる電気化学的活性化により、1 $\mu\text{mol/L}$ のクリスタルバイオレットを検出することが可能です。特に注目すべきは、水に不溶で有機媒体(例えば DMSO)が必要な殺菌剤マンゼブ(Mancozeb)の検出です。

参考文献

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>.

関連するアプリケーションノート

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

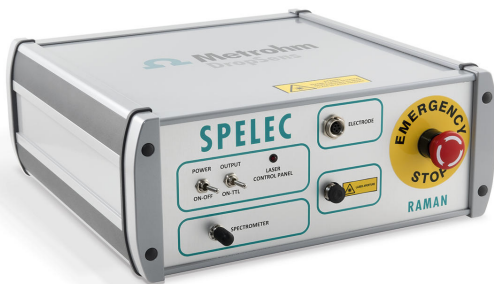
[AN-SEC-002 - Gathering information from spectroelectrochemical experiments – Calculation of electrochemical parameters from data](#)

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



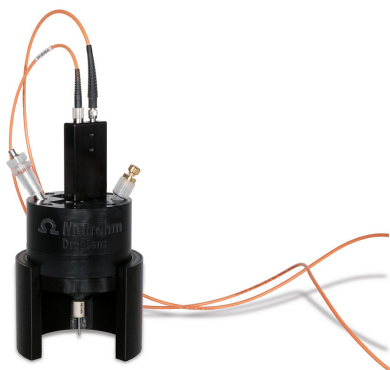
Spectroelectrochemical Raman instrument (785 nm laser)

SPELECRAMAN is an instrument for performing spectroelectrochemical Raman measurements. It combines in only one box a laser class 3B (785 nm $\pm$ 0.5), a bipotentiostat/galvanostat and a spectrometer (wavelength range 787 – 1027 nm and Raman shift 35 - 3000 cm⁻¹) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.



Raman Probe

Reflection probe designed to be used with a single excitation 785 nm wavelength (up to 500 mW). Suitable to work with DropSens Raman Cell for Screen-Printed Electrodes or with any conventional Raman set-up.



Raman spectroelectrochemical cell for conventional electrodes

Cell in PEEK for Raman spectroelectrochemical measurements. Designed be used with ref. RAMANPROBE and conventional Metrohm electrodes.