

Application Note AN-RA-010

SERS-Nachweis von Pestiziden mit siebgedruckten Elektroden

Elektrochemische Verstärkung der Raman-Intensität zur einfachen Detektion von Thiram und Imidacloprid-Pestiziden

Die Verstärkung von Raman-Signalen durch den Effekt der elektrochemischen oberflächenverstärkten Raman-Streuung (EC-SERS) bietet einen innovativen Ansatz zur Überwindung des traditionellen Empfindlichkeitsproblems der Raman-Spektroskopie. Darüber hinaus ermöglicht die elektrochemische Aktivierung von metallischen siebgedruckten Elektroden (*screen-printed electrodes*, SPEs) die Erzeugung von Nanostrukturen mit bemerkenswerter SERS-Leistung.

Diese Studie verwendet eine EC-SERS-Methode, die für den Nachweis verschiedener Pestizide entwickelt wurde. Dabei kommen Gold-SPEs als SERS-Plattformen zum Einsatz und zudem wird zu Beginn ein entscheidender Aufkonzentrationsschritt durchgeführt. Der beschriebene Aufbau vermeidet eine komplexe Instrumentierung, langwierige Vorbehandlungsprotokolle oder andere zeitaufwändige Verfahren, die bei herkömmlichen Pestizidnachweisverfahren üblich sind.

GERÄTE UND SOFTWARE

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

Als SERS-Substrat wurden siebgedruckte Goldelektroden (SPEs, 220BT) verwendet, aufgrund der Möglichkeit ihrer elektrochemischen Aktivierung.

Das SPELEC RAMAN wurde mit der Software DropView SPELEC gesteuert, einer speziellen Software, die spektroelektrochemische Informationen liefert und geeignete Tools zur Verarbeitung und Analyse der erfassten Daten enthält. Die gesamte für diese Studie verwendete Hardware und Software ist in Tabelle 1 zusammengestellt.



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

Tabelle 1. Übersicht über die Hardware- und Softwareausstattung.

Ausstattung	Artikelnummer
Gerät	SPELECRAMAN
Sonde	RAMANPROBE
Spektroelektrochemische Raman-Zelle für SPEs	RAMANCELL
Gold-SPE	220BT
Verbindungskabel für SPEs	CAST
Software	DropView SPELEC

EC-SERS-NACHWEIS VON THIRAM UND IMIDACLOPRID

Thiram (PESTANAL®, Sigma-Aldrich), Imidacloprid (PESTANAL®, Sigma-Aldrich), Ethanol (Merck) und Salzsäure (*HCl*, 25 %, Merck) wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Alle Chemikalien besaßen die Reinheit analytical grade. Wässrige Lösungen wurden mit Reinstwasser (Direct-QTM 5 System, Millipore) hergestellt.

Entsprechend der Löslichkeit der einzelnen Pestizide in wässrigem Medium wurden die Ausgangslösungen wie folgt angesetzt: 240 mg/L Thiram in Ethanol/0,1 mol/L HCl (50 %/50 %) und 255 mg/L Imidacloprid in 0,1 mol/L HCl. Lösungen mit niedrigeren Konzentrationen wurden durch Verdünnung mit wässriger 0,1 mol/L HCl-Lösung hergestellt.

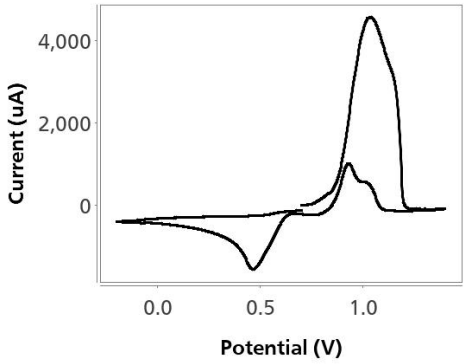
Bevor der spektroelektrochemische Nachweis der ausgewählten Pestizide durchgeführt wird, erfolgt ein Aufkonzentrationsschritt. Dabei wird ein 60 µL-Tropfen der Probenlösung auf die SPE aufgetragen, sodass Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode vollständig bedeckt sind. Anschließend wird die SPE mit dem Tropfen auf eine vorgeheizte Laborheizplatte bei 34 °C gelegt. Innerhalb von 15 Minuten reduziert sich dadurch das Tropfenvolumen von 60 µL auf 25 µL, wodurch sich die HCl-Konzentration von 0,1 mol/L auf 0,24 mol/L aufkonzentriert. Diese Aufkonzentrierung ist entscheidend für den Nachweis niedriger Konzentrationen. Nach Abschluss dieses Schritts wird die SPE in die Raman-Zelle eingesetzt, wobei der Laser auf die Oberfläche der Arbeitselektrode fokussiert wird, um die spektroelektrochemische Analyse durchzuführen.

Die zweite Phase des Verfahrens kombiniert die elektrochemische Aktivierung der Goldoberfläche mit der Pestiziddetektion in einem einzigen Experiment. Das Potential wird von +0,70 V auf +1,40 V und anschließend zurück auf –0,20 V gescannt, bei einer Scanrate von 0,05 V/s, unter Verwendung einer Lösung, die das Pestizid und 0,24 mol/L HCl enthält. Dieses Verfahren erzeugt Goldnanopartikel, die anschließend zur Verstärkung des Raman-Signals verwendet werden.

Abbildung 2 zeigt das zyklische Voltammogramm und das charakteristische SERS-Spektrum von Thiram, das bei der Analyse von 2,4 mg/L Thiram in einer 0,1 mol/L HCl-Lösung erhalten wurde. Obwohl die Raman-Spektren während des gesamten Experiments kontinuierlich aufgezeichnet wurden, ist in Abbildung 2b nur das intensivste Spektrum dargestellt.

Die bei 1380 cm–1 zentrierte Bande bietet die besten Eigenschaften zur Detektion niedriger Thiram-Konzentrationen, da seine Intensität deutlich höher ist als die der anderen Banden. Durch die oben beschriebene Aufkonzentration und dem EC-SERS-Verfahren konnte Thiram in Konzentrationen bis zu 12 µg/L nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte durch präzise Basislinienkorrektur mittels Polynom-Anpassung sogar ein Nachweis von 2,4 µg/L erreicht werden.

Die vorgeschlagene Methodik ermöglicht die Detektion dieses Pestizids bei Konzentrationen unterhalb des von der Europäischen Union festgelegten Rückstandshöchstgehalts für Thiram (0,1 mg/L) [1].



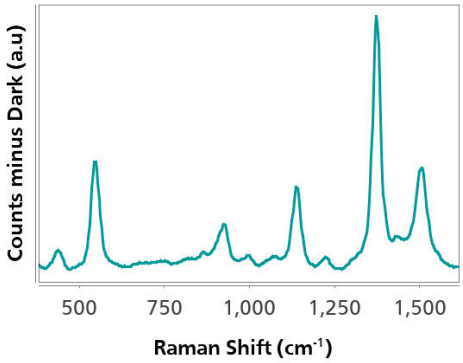
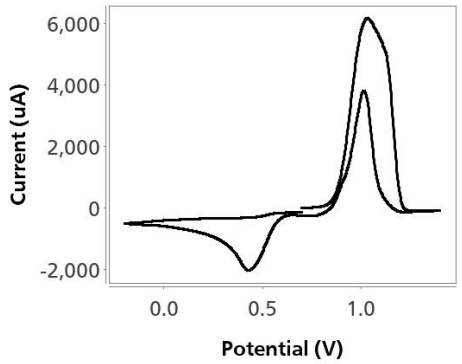


Abbildung 2. a) Zyklisches Voltammogramm und b) charakteristisches SERS-Spektrum, erhalten für 2,4 mg/L Thiram in einer wässrigen HCl-Lösung nach einem Aufkonzentrationsschritt.

Auch Imidacloprid wurde nach demselben Verfahren nachgewiesen (Abbildung 3). Die Analyse der Raman-Bande bei 1107 cm-1, die nach der anfänglichen Aufkonzentration und der anschließenden EC-SERS-Messung erhalten wurde, zeigt bemerkenswerte Ergebnisse. Wie erwartet, nimmt die Intensität dieser Bande mit abnehmender Konzentration ab, wobei 25 µg/L die niedrigste nachweisbare Konzentration mit der vorgeschlagenen Methodik darstellt. In Anbetracht der Tatsache, dass die Europäische Union Rückstandshöchstgehalte für Imidacloprid von 0,05 bis 10 mg/L festlegt [1], zeigt dieses Verfahren die erforderliche Empfindlichkeit, um den regulatorischen Anforderungen zu entsprechen.



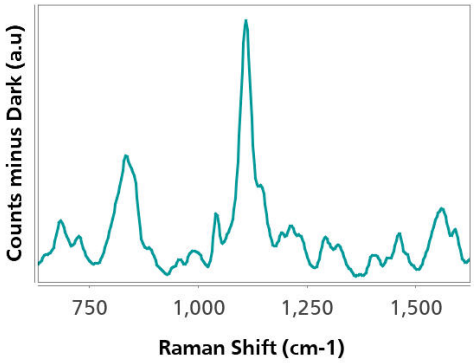


Abbildung 3. a) Zyklisches Voltammogramm und b) charakteristisches SERS-Spektrum von 2,5 mg/L Imidacloprid in einer wässrigen HCl-Lösung nach einem Aufkonzentrationsschritt.

EC-SERS-NACHWEIS VON THIRAM IN LEITUNGSWASSER

Drei verschiedene Konzentrationen von Thiram (1, 3 und 20 µg/L) wurden in einer 0,1 mol/L HCl-Leitungswasserlösung hergestellt. Wie bereits gezeigt, ist die Raman-Bande bei 1380 cm-1 aufgrund ihrer deutlich höheren Intensität im Vergleich zu anderen Raman-Banden für den Thiram-Nachweis besonders geeignet.

Basierend auf den bisherigen Ergebnissen ermöglicht die EC-SERS-Methode den Nachweis von Thiram-Konzentrationen oberhalb von 2,4 µg/L. Somit sind die Konzentrationen von 3 µg/L und 20 µg/L leicht nachweisbar. Die Thiram-Konzentration von 1 µg/L hingegen kann nicht nachgewiesen werden, da die Raman-Intensität bei 1380 cm–1 praktisch null ist.

FAZIT

Das in dieser Studie verwendete EC-SERS-Verfahren zeigt, wie die elektrochemische Aktivierung von Gold-Siebdruckelektroden den Nachweis niedriger Konzentrationen von Pestiziden mit unterschiedlichen chemischen Strukturen ermöglicht.

Die Empfindlichkeit dieser Methode zeigt bemerkenswerte Ergebnisse bei der Analyse der Raman-Banden bei 1380 cm-1 für Thiram und 1107 cm-1 für Imidacloprid, die den Nachweis von 2,4 µg/L Thiram und 25 µg/L Imidacloprid ermöglichen. Der Ansatz wurde auch auf Leitungswasserproben angewendet und lieferte vielversprechende Ergebnisse, die damit sein Potenzial belegen.

Die Raman-Spektroelektrochemie auf Basis des EC-SERS-Effekts ermöglicht den Anwendern einen schnellen, unkomplizierten und effizienten Nachweis von Pestiziden und eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten in der Umweltüberwachung und Lebensmittelsicherheit.

REFERENZEN

1. European Commission. *EU Pesticides Database*. https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_en (accessed 2025-06-26).

VERWANDTE APPLICATION NOTES

AN-RA-006 Neue Strategien für den SERS-Effekts in organischen Lösungsmitteln
AN-RA-007 Verbesserung der Raman-Intensität für den Nachweis von Fentanyl
AN-RA-008 Einfacher Nachweis von Enzymen mit dem elektrochemischen SERS-Effekt
AN-RA-009 Vergleich von SPELEC RAMAN und Standard-Raman-Mikroskopen

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at