

Application Note AN-RA-010

Detección SERS de pesticidas mediante electrodos serigrafiados

Mejora electroquímica de la intensidad Raman para una fácil detección de pesticidas tiram e imidacloprid

La amplificación de senales Raman a través del efecto de dispersión Raman mejorada electroquímicamente en la superficie (EC-SERS) proporciona un enfoque innovador para superar el desafío de sensibilidad tradicional de la espectroscopia Raman. Además, la activación electroquímica de electrodos serigrafiados metálicos (SPEs) permite la generación de nanoestructuras con un rendimiento SERS notable.

Este estudio utiliza un método EC-SERS disenado para la detección de diferentes pesticidas considerando SPE de oro como plataformas SERS e incorporando una etapa crucial de preconcentración al inicio. La configuración descrita evita la instrumentación compleja, los largos protocolos de pretratamiento u otros procedimientos que consumen mucho tiempo y que suelen requerir los métodos tradicionales de detección de pesticidas.

INSTRUMENTACIÓN Y SOFTWARE

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

Se utilizaron electrodos serigrafiados de oro (SPEs, 220BT) como sustrato SERS gracias a su activación electroquímica.

El SPELEC RAMAN fue controlado con DropView SPELEC, un software dedicado que proporciona información espectroelectroquímica e incluye herramientas para realizar un adecuado tratamiento y análisis de los datos recolectados. Todo el hardware y software utilizado para este estudio está compilado en Tabla 1.



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

Tabla 1. Descripción general de equipos de hardware y software.

Equipo	Número de artículo
Instrumento	SPELECRAMAN
Sonda	RAMANPROBE
Celda espectroelectroquímica Raman para SPE	RAMANCELL
SPE de oro	220BT
Cable de conexión para SPE	CAST
Software	DropView SPELEC

DETECCIÓN DE TIRAM E IMIDACLOPRID MEDIANTE EC-SERS

Se utilizaron tiram (PESTANAL®, Sigma-Aldrich), imidacloprid (PESTANAL®, Sigma-Aldrich), etanol (Merck) y ácido clorhídrico (HCl, 25%, Merck) tal como se recibieron. Todos los productos químicos eran de grado analítico. Las soluciones acuosas se prepararon utilizando agua ultrapura (sistema Direct-QTM 5, Millipore).

De acuerdo a la solubilidad de cada plaguicida en medio acuoso, se preparan soluciones iniciales de la siguiente manera: 240 mg/L de tiram en etanol/0,1 mol/L HCl (50%/50%) y 255 mg/L de imidacloprid en 0,1 mol/L HCl. Las soluciones de menor concentración se preparan mediante dilución únicamente utilizando una solución acuosa de HCl de 0,1 mol/L.

Antes de realizar la detección espectroelectroquímica de los pesticidas seleccionados, se implementa un paso de preconcentración. Aquí, se coloca una gota de 60 µL de la solución de muestra sobre el SPE, lo que garantiza una cobertura completa de los electrodos de trabajo, de referencia y de contraelectrodo. Luego, el SPE con la gota se coloca en una placa calefactora de laboratorio precalentada a 34 °C. Durante un período de 15 minutos, el volumen de la gota se reduce de 60 µL a 25 µL, concentrando el HCl de 0,1 mol/L a 0,24 mol/L. La preconcentración es esencial para la detección de baja concentración. Una vez completado este paso, el SPE se posiciona en la celda Raman donde el láser se enfoca sobre la superficie del electrodo de trabajo para el análisis espectroelectroquímico.

La segunda etapa del procedimiento combina la activación electroquímica de la superficie del oro con la detección de pesticidas en un solo experimento. El potencial se escanea de +0,70 V a +1,40 V y luego vuelve a -0,20 V a una velocidad de escaneo de 0,05 V/s, utilizando una solución que contiene el pesticida y 0,24 mol/L de HCl. Este procedimiento genera nanopartículas de oro que luego se utilizan para mejorar la senal Raman.

Figura 2 muestra el voltamograma cíclico y el espectro SERS característico del tiram obtenido al analizar 2,4 mg/L de tiram en una solución de HCl de 0,1 mol/L. Aunque los espectros Raman se registran continuamente durante el experimento, solo se muestra el espectro más intenso. Figura 2b.

La banda centrada en 1380 cm–1 proporciona las características más favorables para detectar concentraciones más bajas de tiram, ya que su intensidad es significativamente mayor que la de otras bandas. Utilizando los procedimientos de preconcentración y EC-SERS descritos anteriormente, se logró la detección de tiram en concentraciones tan bajas como 12 µg/L. Además, con un ajuste preciso de la línea de base a través del ajuste polinomial, se logró la detección de tiram incluso a 2,4 µg/L.

La metodología propuesta permite la detección de este pesticida en concentraciones inferiores a los límites máximos de residuos de tiram (0,1 mg/L) de la Unión Europea [1].

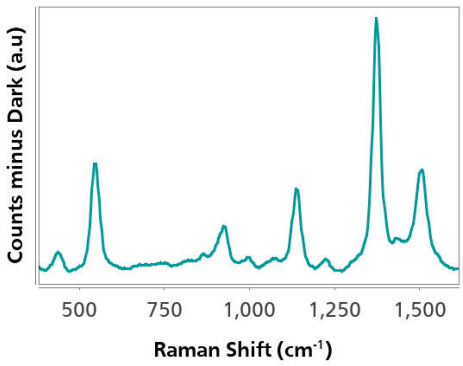
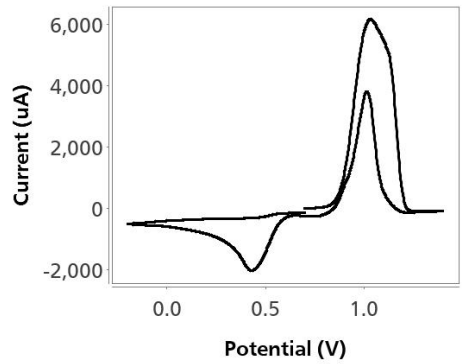


Figure 2. a) Voltamograma cíclico y b) espectro SERS característico obtenido de 2,4 mg/L de tiram en una solución acuosa de HCl después de una etapa de preconcentración.

También se detectó imidacloprid siguiendo el mismo procedimiento (Figura 3). El análisis de la banda Raman ubicada a 1107 cm–1 obtenida después de la preconcentración inicial y la posterior medición EC-SERS revela resultados notables. Como se esperaba, la intensidad de esta banda disminuye a medida que disminuyen las concentraciones, siendo 25 µg/L la concentración mínima detectable utilizando la metodología propuesta. Considerando que la Unión Europea Establece límites máximos de residuos de imidacloprid de 0,05 a 10 mg/L [1], este procedimiento demuestra la sensibilidad requerida para cumplir con los estándares regulatorios.



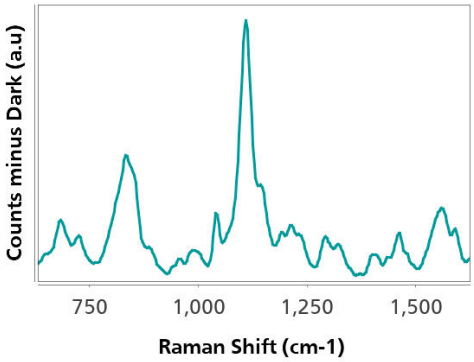


Figure 3. a) Voltamograma cíclico y b) espectro SERS característico obtenido de 2,5 mg/L de imidacloprid en una solución acuosa de HCl después de una etapa de preconcentración.

DETECCIÓN DE TIRAM EN AGUA DEL GRIFO MEDIANTE EC-SERS

Tres concentraciones diferentes de tiram Se prepararon (1, 3 y 20 µg/L) en una solución de agua corriente con HCl 0,1 mol/L. Como se demostró anteriormente, la banda Raman de 1380 cm−1 es particularmente útil para la detección de tiram debido a su intensidad significativamente mayor en comparación con otras bandas Raman.

Basándose en los hallazgos anteriores, el método EC-SERS permite la detección de concentraciones de tiram superiores a 2,4 µg/L. Por tanto, las concentraciones de 3 µg/L y 20 µg/L son fácilmente detectables. Sin embargo, el No se detecta una concentración de tiram de 1 µg/L ya que la intensidad Raman a 1380 cm−1 es esencialmente cero.

CONCLUSIÓN

El procedimiento EC-SERS utilizado en este estudio demuestra cómo la activación electroquímica de electrodos serigrafiados en oro permite la detección de bajas concentraciones de pesticidas con diferentes estructuras químicas.

La sensibilidad de este método muestra resultados notables en el análisis de bandas Raman a 1380 cm–1 para tiram y 1107 cm–1 para imidacloprid, que permiten la detección de 2,4 µg/L de tiram y 25 µg/L de imidacloprid. Este método también se aplicó a muestras de agua del grifo, obteniendo resultados prometedores que demuestran su potencial.

Por tanto, la espectroelectroquímica Raman basada en el efecto EC-SERS ofrece a los usuarios una detección rápida, sencilla y eficiente de pesticidas, abriendo las puertas a nuevas aplicaciones en la monitorización medioambiental y la seguridad alimentaria.

REFERENCIAS

1. Comisión Europea. *Base de datos de plaguicidas de la UE.* https://food.ec.europa.eu/plants/pesticides/eu-pesticides-database_es (consultado el 26/06/2025).

NOTAS DE APLICACIÓN RELACIONADAS

AN-RA-006 Nuevas estrategias para la obtención del efecto SERS en disolventes orgánicos

AN-RA-007 Mejora de la intensidad Raman para la detección de fentanilo

AN-RA-008 Fácil detección de enzimas con el efecto electroquímico-SERS

AN-RA-009 Comparación de los microscopios SPELEC RAMAN y Raman estándar

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar