



Application Note AN_RA-010

SERS detection of pesticides using screen-printed electrodes

Potenziamento elettrochimico dell'intensità Raman per un facile rilevamento dei pesticidi tiram e imidacloprid

L'amplificazione dei segnali Raman tramite l'effetto di diffusione Raman elettrochimica superficiale (EC-SERS) fornisce un approccio innovativo per superare la tradizionale sfida di sensibilità della spettroscopia Raman. Inoltre, l'attivazione elettrochimica di elettrodi metallici serigrafati (SPE) consente la generazione di nanostrutture con notevoli prestazioni SERS.

Questo studio utilizza un metodo EC-SERS progettato

per il rilevamento di diversi pesticidi, considerando gli SPE d'oro come piattaforme SERS e incorporando una fase di preconcentrazione cruciale fin dall'inizio. La configurazione descritta evita strumentazione complessa, lunghi protocolli di pretrattamento o altre procedure dispendiose in termini di tempo comunemente richieste dai metodi tradizionali di rilevamento dei pesticidi.

STRUMENTI 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 per elettrodi serigrafati (Figura 1).

Elettrodi serigrafati in oro (SPE, 220BT) sono stati utilizzati come substrato SERS grazie alla loro attivazione elettrochimica.

Lo SPELEC RAMAN è stato controllato con DropView SPELEC, un software dedicato che fornisce informazioni spettroelettrochimiche e include strumenti per eseguire un'adeguata elaborazione e analisi dei dati raccolti. Tutto l'hardware e il software utilizzati per questo studio sono riportati nella Tabella 1.

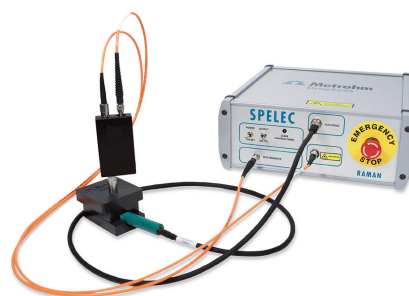


Figure 1. SPELEC RAMAN instrument and Raman probe used in combination with a Raman spectroelectrochemical cell for screen-printed electrodes.

Table 1. Hardware and software equipment overview.

Equipment	Article number
Instrument	SPELECRAMAN
Probe	RAMANPROBE
Raman spectroelectrochemical cell for SPEs	RAMANCELL
Gold SPE	220BT
Connection cable for SPEs	CAST
Software	DropView SPELEC

RILEVAMENTO EC-SERS DI TIRAM E IMIDACLOPRID

Tiram (PESTANAL®, Sigma-Aldrich), imidacloprid (PESTANAL®, Sigma-Aldrich), etanolo (Merck) e acido cloridrico (HCl, 25%, Merck) sono stati utilizzati tal quali. Tutti i prodotti chimici erano di grado analitico. Le soluzioni acquose sono state preparate utilizzando acqua ultrapura (sistema Direct-QTM 5, Millipore). In base alla solubilità di ciascun pesticida in mezzo

acquoso, le soluzioni iniziali vengono preparate come segue: 240 mg/L di tiram in etanolo/0,1 mol/L di HCl (50%/50%) e 255 mg/L di imidacloprid in 0,1 mol/L di HCl. Le soluzioni a concentrazione inferiore vengono preparate per diluizione utilizzando solo una soluzione acquosa di HCl 0,1 mol/L. Prima di eseguire la rilevazione spettroelettrochimica

dei pesticidi selezionati, viene implementata una fase di preconcentrazione. Qui, una goccia da 60 μL della soluzione campione viene depositata sullo SPE, garantendo la copertura completa degli elettrodi di lavoro, di riferimento e del contro elettrodo. Quindi, lo SPE con la goccia viene posizionato su una piastra riscaldante da laboratorio preriscaldata a 34 °C. Nell'arco di 15 minuti, il volume della goccia viene ridotto da 60 μL a 25 μL , concentrando l'HCl da 0,1 mol/L a 0,24 mol/L. La preconcentrazione è essenziale per la rilevazione di basse concentrazioni. Una volta completata questa fase, lo SPE viene posizionato nella cella Raman, dove il laser viene focalizzato sulla superficie dell'elettrodo di lavoro per l'analisi spettroelettrochimica.

La seconda fase della procedura combina l'attivazione elettrochimica della superficie dell'oro con la rilevazione dei pesticidi in un unico esperimento. Il potenziale viene scansionato da +0,70 V a +1,40 V e poi di nuovo a -0,20 V a una velocità di scansione di 0,05 V/s, utilizzando una soluzione contenente il pesticida e 0,24 mol/L di HCl. Questa procedura genera nanoparticelle d'oro che vengono poi

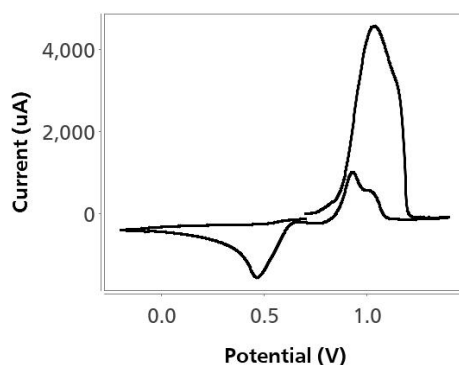
utilizzate per potenziare il segnale Raman.

La Figura 2 mostra il voltammogramma ciclico e lo spettro SERS caratteristico del tiram ottenuto analizzando 2,4 mg/L di tiram in una soluzione di HCl 0,1 mol/L. Sebbene gli spettri Raman vengano registrati in continuo durante l'esperimento, nella Figura 2b è mostrato solo lo spettro più intenso.

La banda centrata a 1380 cm^{-1} offre le caratteristiche più favorevoli per la rilevazione di concentrazioni di tiram inferiori, poiché la sua intensità è significativamente superiore a quella delle altre bande. Utilizzando le procedure di preconcentrazione e EC-SERS descritte sopra, la rilevazione del tiram è stata ottenuta a concentrazioni fino a 12 $\mu\text{g/L}$. Inoltre, con un preciso aggiustamento della linea di base tramite adattamento polinomiale, è stato possibile rilevare il tiram anche a 2,4 $\mu\text{g/L}$.

La metodologia proposta consente di rilevare questo pesticida a concentrazioni inferiori ai limiti massimi di residui di tiram (0,1 mg/L) stabiliti dall'Unione Europea [1].

RILEVAMENTO EC-SERS DI TIRAM E IMIDACLOPRID



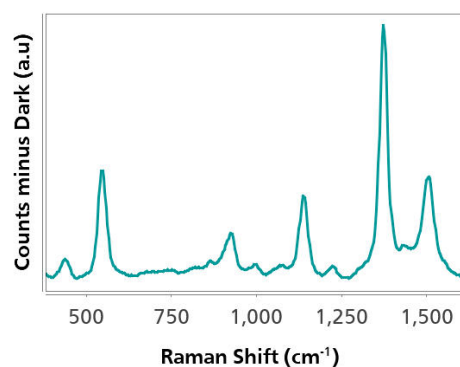
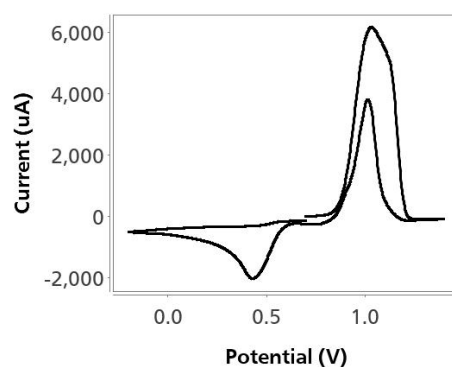


Figure 2. a) Cyclic voltammogram and b) characteristic SERS spectrum obtained of 2.4 mg/L thiram in an aqueous solution of HCl after a preconcentration step.

Anche l'imidacloprid è stato rilevato seguendo la stessa procedura (Figura 3). L'analisi della banda Raman situata a 1107 cm⁻¹ ottenuta dopo la preconcentrazione iniziale e la successiva misurazione EC-SERS rivela risultati notevoli. Come previsto, l'intensità di questa banda diminuisce con la diminuzione delle concentrazioni: 25 µg/L è la

concentrazione minima rilevabile utilizzando la metodologia proposta. Considerando che l'Unione Europea stabilisce limiti massimi di residui per l'imidacloprid da 0,05 a 10 mg/L [1], questa procedura dimostra la sensibilità richiesta per conformarsi agli standard normativi.



RILEVAMENTO EC-SERS DI TIRAM E IMIDACLOPRID

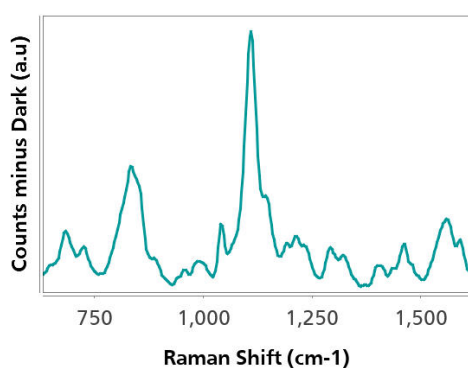


Figure 3. a) Cyclic voltammogram and b) characteristic SERS spectrum obtained of 2.5 mg/L imidacloprid in an aqueous solution of HCl after a preconcentration step.

RILEVAMENTO EC-SERS DEL TIRAM NELL'ACQUA DEL RUBINETTO

Three different concentrations of thiram (1, 3, and 20 $\mu\text{g/L}$) were prepared in a 0.1 mol/L HCl tap water solution. As previously demonstrated, the Raman band at 1380 cm^{-1} is particularly useful for thiram detection due to its significantly higher intensity compared to other Raman bands.

Based on the previous findings, the EC-SERS method enables the detection of thiram concentrations above 2.4 $\mu\text{g/L}$. Thus, the 3 $\mu\text{g/L}$ and 20 $\mu\text{g/L}$ concentrations are easily detectable. However, the 1 $\mu\text{g/L}$ thiram concentration is not detected since Raman intensity at 1380 cm^{-1} is essentially zero.

CONCLUSIONE

La procedura EC-SERS utilizzata in questo studio dimostra come l'attivazione elettrochimica di elettrodi serigrafati in oro consenta il rilevamento di basse concentrazioni di pesticidi con diverse strutture chimiche.

La sensibilità di questo metodo mostra risultati notevoli nell'analisi delle bande Raman a 1380 cm^{-1} per il tiram e 1107 cm^{-1} per l'imidacloprid, che consentono il rilevamento di 2,4 $\mu\text{g/L}$ di tiram e 25

$\mu\text{g/L}$ di imidacloprid. L'approccio è stato applicato anche a campioni di acqua di rubinetto, ottenendo risultati promettenti che ne dimostrano il potenziale. Pertanto, la spettroelettrochimica Raman basata sull'effetto EC-SERS offre agli utenti il rilevamento rapido, semplice ed efficiente dei pesticidi, aprendo le porte a nuove applicazioni nel monitoraggio ambientale e nella sicurezza alimentare.

RIFERIMENTI

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

RELATED APPLICATION NOTES

[AN-RA-006](#) New strategies for obtaining the SERS effect in organic solvents

[AN-RA-007](#) Enhancement of Raman intensity for the detection of fentanyl

[AN-RA-008](#) Easy detection of enzymes with the electrochemical-SERS effect

[AN-RA-009](#) Comparison of SPELEC RAMAN and standard Raman microscopes

CONTACT

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

info@metrohm.it



Software DropView SPELEC

DropView SPELEC è un software spettroelettrochimico che controlla strumenti SPELEC, offrendo una perfetta sincronizzazione delle misure ottiche ed elettrochimiche, nonché strumenti avanzati per il trattamento dei dati.