

团 体 标 准

T/AHEMA 24—2022

水体环境监测表面增强拉曼散射（SERS） 衬底

Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate for Water Environment
Monitoring

2022 - 06 - 01 发布

2022 - 06 - 01 实施

安徽省环境检测行业协会 发 布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语、定义和缩略语 1

4 产品分类与命名 2

5 技术要求 2

6 试验方法 3

7 检验规则 4

8 标志、包装、储运和质量证明书 4

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

本文件由中国科学院合肥物质科学研究院提出。

本文件由安徽省环境检测行业协会归口。

本文件起草单位：中国科学院合肥物质科学研究院、安徽维纳物联科技有限公司、山东智微检测科技有限公司、国家纳米科学中心、滨州学院、山东寿光检测集团有限公司。

本文件主要起草人：张洪文、赵倩、魏懿、蔡伟平、徐辉、蒯贇、赵羽、褚卫国、陈佩佩、田毅、赵丽、吴文广、张燕。

水体环境监测表面增强拉曼散射（SERS）衬底

1 范围

本文件规定了应用于水体环境监测的表面增强拉曼散射（SERS）衬底相关术语和定义、技术要求、试验方法、检验规则和标志等。

本文件适用于以金、银贵金属及半导体金属氧化物为核心敏感单元的SERS衬底，主要用于地表、地下水体环境中染料、有机氯农药、有机磷农药、除草剂、多环芳烃（PCB）、重金属、大肠杆菌等污染物的现场快速监测。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 191 包装储运图示标志

GB/T 1958 产品几何技术规范（GPS）几何公差 检测与验证

GB/T 40069 纳米技术 石墨烯相关二维材料的层数测量 拉曼光谱法

3 术语、定义和缩略语

3.1 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1.1

拉曼特征振动峰 Specific Raman Vibrational Peak; SRVP

在特定波长激光的辐照下，粗糙结构的贵金属衬底将表面吸附分子的拉曼散射光谱高倍放大（4-10个数量级），获得一系列的振动峰，每一个振动峰对应于分子不同化学键的特征振动，称为拉曼特征振动峰。

3.1.2

探针分子 Probe Molecule; PM

探针分子通常是经过优选的有机双官能团分子：一端是与贵金属强键合的官能团（如巯基），可以稳定吸附在衬底表面，另一端则是具有大拉曼散射截面的官能团（如吡啶、苯环等），可以通过拉曼振动峰特征评估衬底的性能。

3.1.3

增强因子 Enhanced Factor; EF

增强因子可以反映衬底的拉曼信号增强能力。将一定浓度和体积的探针分子溶液分别滴加在SERS衬底和硅片表面，在激光辐照下分别测试其拉曼信号，并按如下公式计算其增强因子EF：

$$EF = \frac{I_{EN} \cdot N_0}{I_0 \cdot N_{EN}}$$

公式中， I_{EN} 、 I_0 分别为探针分子在衬底和硅片表面获得的拉曼特征峰强度； N_{EN} 、 N_0 分别为激发光斑区域内的探针分子数。

3.1.4

光谱强度的相对标准偏差 Relative Standard Deviation; RSD

相对标准偏差可以反映衬底信号的均一性。在同一衬底的n个不同位置采集探针分子的拉曼光谱，选定某一特征振动峰并记录其强度值，按如下公式计算其RSD值：

$$RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}}{\bar{x}} \times 100\%$$

其中 S 为振动峰强度的标准偏差, $\bar{x}$ 为平均值。

3.2 缩略语

下列缩略语适用于本文件。

3.2.1

SERS

表面增强拉曼散射 (Surface-Enhanced Raman Scattering)。

4 产品分类与命名

4.1 产品分类

依据是否通过配体或捕捉剂分子对表面进行了功能化, 衬底分为通用型和专用型。

4.2 产品命名

衬底命名应满足以下规范:

SERS-EM-F/N-M

其中:

SERS—衬底的技术原理为表面增强拉曼散射光谱;

EM—衬底应用领域为水体环境监测;

F/N—衬底的类型, 其中F为表面功能化的专用型衬底, N为通用型衬底;

M—衬底所用的敏感材料, 包括金 (Au)、银 (Ag)、铜 (Cu) 等贵金属以及氧化物半导体, 合金或复合衬底应按组分比例降序列出化学式。

5 技术要求

5.1 工作环境

衬底工作环境如下:

a) 环境温度: $-10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ 。

b) 环境湿度: $<90\%$ 。

5.2 外观要求

衬底为固态, 表面有效面积不小 2mm^2 , 且表面无明显划痕、裂痕等影响监测质量的缺陷特征, 形状规则, 大小均一。

5.3 功能要求

5.3.1 增强因子

衬底的SERS增强因子应大于 10^3 。

5.3.2 信号均一性

衬底拉曼特征振动峰强度的相对标准偏差应小于20%。

5.3.3 洁净度

非表面功能化的衬底，本征拉曼光谱基线的最高强度不应超过5000，扣除基线后拉曼振动峰强度不应超过2000；对于功能化的衬底，无需评估其洁净度。

5.3.4 稳定性

有效期内，衬底的SERS增强因子下降不应超过一个数量级。

6 试验方法

6.1 试验条件

符合5.1规定的正常工作条件。

6.2 形态与尺寸

目视检查衬底的形态和规则性，表面有效面积依据GB/T 1958规定的方法进行检验。

6.3 性能检测

6.3.1 所需实验仪器、试剂及耗材

- 用于试验的拉曼光谱仪的波数分辨率不低 12cm^{-1} ，并按照标准 GB/T 40069 进行校准。
- 用于试验的探针分子采用对巯基苯硼酸（4-MBA）。
- 用于 SERS 增强因子试验的对比样品为尺寸 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 的单晶硅片。

6.3.2 增强因子

按照以下方法进行试验：

- 配制浓度为 10^{-3}M 的 4-MBA 探针分子溶液，使用移液枪量取 10 微升并滴加在硅片表面，自然晾干。
- 配制浓度为 10^{-6}M 的 4-MBA 探针分子溶液，使用移液枪量取 2 微升并滴加在 SERS 衬底表面，自然晾干。
- 将硅片和 SERS 衬底分别置于拉曼光谱仪测试台上，动态调焦至最佳聚焦位置。
- 设置光谱采集参数（积分时间 5s、激光功率 5%、积分次数 1），在表面随机选取 6 个点采集拉曼光谱，计算波数 1086cm^{-1} 特征振动峰的平均强度。
- 按 3.1.3 中的公式计算 SERS 衬底的增强因子，其数值应符合 5.3.1 的要求。

6.3.3 信号均一性

按照以下方法进行试验：

- 配制 50 毫升浓度为 10^{-6}M 的 4-MBA 探针分子溶液，在 30°C 水浴条件下将 SERS 衬底浸泡在溶液中 30 分钟，取出并自然晾干。
- 将衬底置于拉曼光谱仪测试台上，动态调焦至最佳聚焦位置。
- 设置光谱采集参数（积分时间 5s、激光功率 5%、积分次数 1），在表面随机选取 10 个点采集拉曼光谱。
- 按 3.1.4 中的公式计算光谱在 1086cm^{-1} 波数处特征振动峰强度的相对标准偏差，其数值应符合 5.3.2 的要求。

6.3.4 洁净度

对于非表面功能化的衬底，按照以下方法进行试验：

- 将衬底置于拉曼光谱仪测试台上，动态调焦至最佳聚焦位置。
- 设置光谱采集参数（积分时间 5s、激光功率 5%、积分次数 1），在表面随机选取 3 个点采集拉曼光谱。
- 计算波数大于 300cm^{-1} 处三条光谱基线的最大值，以及扣除背底后特征振动峰的最高强度值，其数值应符合 5.3.3 的要求。

6.3.5 稳定性

在有效期内，按照6.3.2的方法评估衬底的SERS增强因子，其数值应符合5.3.4的要求。

7 检验规则

7.1 检验分类

检验分为出厂检验和型式检验。

7.2 出厂检验

7.2.1 检验批次

同一原料、同一工艺、同一规格型号为一批。

7.2.2 抽样

每批生产量为300个，抽取10个进行检验。

7.2.3 检验项目

检验项目为6.3.2-6.3.4。

7.2.4 判定规则

出厂检验所有项目合格的样本数量占比大于70%，则该批产品合格；否则需进行复检，复检需加倍抽样，若仍不满足要求，则判定该批产品不合格。

7.3 型式检验

7.3.1 型式检验的类型

型式检验为不包括稳定性指标的全性能检验，从出厂检验合格的产品中随机抽取10个衬底进行检验，检验项目应全部合格，否则判该产品型式检验不合格。

7.3.2 型式检验的情况

有下列情况之一时，应进行型式检验：

- a) 产品鉴定注册时。
- b) 正式生产后，如工艺、原料有重大改变时。
- c) 停产一年以上，重新恢复生产时。
- d) 出厂检验结果与上次型式结果有较大差异时。
- e) 国家质量监督部门提出进行型式检验的要求时。

8 标志、包装、储运和质量证明书

8.1 标志

在产品上应有清晰的产品标志。标志内容包括产品商标、型号规格等信息，或前述产品信息的二维码。

8.2 包装

8.2.1 产品的包装标志应按 GB/T 191 的规定进行。

8.2.2 应采用铝箔袋对衬底进行真空封装以隔绝污染，对于易表面氧化的衬底，真空封装前应先填充氮气以尽可能排净空气。

8.2.3 应采用容器或专用基板对衬底进行保护，以免封装、运输、储存过程中触碰表面有效区域。

8.3 运输

产品运输过程中不能同酸、碱等腐蚀性易挥发VOCs的物资混装，防挤压，并采取防震防潮措施。

8.4 储存

产品保存在无腐蚀气体的清洁氛围中，环境温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ ，相对湿度小于70%。

8.5 质量证明书

每批产品应附有质量证明书，其上注明：

- a) 供方名称。
 - b) 产品名称、型号及数量。
 - c) 监测指标及产品声明。
 - d) 主要性能指标及实测的拉曼图谱。
-