

T/QAQ

青 岛 市 质 量 协 会 团 体 标 准

T/QAQXXXX—XXXX

果蔬中啶虫脒的快速检测 拉曼光谱法

Rapid Detection of Acetamiprid in Fruits and Vegetables- Raman Spectroscopy
Method

(征求意见稿)

在提交反馈意见时, 请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX-XX-XX 发布

XXXX-XX-XX 实施

青岛市质量协会 发 布

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。

本文件由青岛市产品质量检验研究院提出。

本文件由青岛市质量协会归口。

本文件起草单位：青岛市产品质量检验研究院

本文件主要起草人：

果蔬中啶虫脒的快速检测 拉曼光谱法

1 范围

本文件规定了采用柔性纳米银/石墨烯复合基底的表面增强拉曼光谱（SERS）法检测果蔬中啶虫脒残留的术语和定义、原理、试剂与材料、仪器设备、样品前处理、样品测试、结果计算与判定、精密度与准确度及注意事项。

本文件适用于水果与蔬菜（含新鲜果蔬、干制果蔬）中啶虫脒残留的快速检测。

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 2763 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB 23200.121 食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定液相色谱-质谱联用法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 表面增强拉曼光谱 surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS

一种基于金属纳米材料的表面等离子体共振效应，使吸附在其表面的分子的拉曼散射信号得到极大增强的光谱技术。

3.2 柔性纳米银/石墨烯复合基底 flexible silver nanoparticle/graphene composite substrate

以聚四氟乙烯薄膜为柔性支撑基底，通过磁控溅射单晶硅调控界面结合性能，在其表面构建纳米银颗粒与石墨烯复合的 SERS 增强基底。

3.3 特征拉曼峰 characteristic Raman peak

啶虫脒分子特有的拉曼散射峰，本文件中啶虫脒的特征拉曼峰位置为 630 cm^{-1} 、 826 cm^{-1} 、 1112 cm^{-1} 。

4 原理

不同物质具有与其分子结构相对应的特征拉曼光谱，其光谱强度同含量正相关。利用柔性纳米银/石墨烯复合基底的表面增强效应，当啶虫脒分子吸附于基底表面时，在 785 nm 发射波长下，进行拉曼光谱扫描。选取 600 cm^{-1} ~ 2100 cm^{-1} 波段的啶虫脒拉曼光谱，通过偏最小二乘回归（PLSR），以特征拉曼峰强度与啶虫脒浓度建立定量模型，实现定量分析。

5 试剂与材料

除非另有说明，本文件所用试剂均为分析纯或色谱纯，实验用水符合 GB/T 6682 中一级水的规定。

5.1 试剂

5.1.1 乙腈(CH_3CN)：色谱纯。

5.1.2 甲醇(CH_3OH)：色谱纯。

5.1.3 氯化钠(NaCl)。

- 5.1.4 无水硫酸镁 ($MgSO_4$)。
- 5.1.5 柠檬酸钠二水合物 ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$)。
- 5.1.6 柠檬酸二钠盐倍半水合物 ($C_6H_6Na_2O_7 \cdot 1.5H_2O$)。
- 5.1.7 促凝剂：称取 14.2 g 硫酸钠，溶于 100 mL 水中，摇匀，备用，或配制成其他相当的无机盐溶液。
- 5.1.8 表面增强试剂：纳米银/氧化石墨烯复合基底，其 SERS 增强因子 $\geq 10^6$ 。

5.2 标准品

啶虫脒标准品 ($C_{10}H_{11}ClN_4$, CAS 号： 160430-64-8)。

5.3 标准溶液配制

- 5.3.1 啶虫脒标准储备液 (100 mg/L)：准确称取适量啶虫脒标准品，用甲醇配制成为浓度为 100 mg/L 的标准储备液，或经国家认证并授予标准物质证书的啶虫脒标准溶液。
- 5.3.2 啶虫脒标准系列溶液：取 7 个 10 mL 容量瓶，依次准确加入啶虫脒标准储备液 (100 mg/L) 0.00 mL、0.05 mL、0.10 mL、0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL (分别相当于啶虫脒浓度 0.0 mg/L、0.5 mg/L、1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、6.0 mg/L、8.0 mg/L)，补加甲醇稀释至刻度，混匀。现配现用。

5.4 材料

- 5.4.1 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶 (PSA)：粒径 40 $\mu m \sim 60 \mu m$ 。
- 5.4.2 石墨化炭黑 (GCB)：粒径 40 $\mu m \sim 120 \mu m$ 。
- 5.4.3 陶瓷均质子：2 cm(长) \times 1 cm(外径)，或相当者。
- 5.4.4 微孔滤膜(有机相)：13 mm \times 0.22 μm ，或相当者。

6 仪器设备

- 6.1 拉曼光谱仪：稳频激光光源，发射波长为 785 nm，线宽 $< 0.1 nm$ ，能量 $> 250 mW$ ；光谱分辨率 $\leq 10 cm$ ；光谱响应范围 $300 cm^{-1} \sim 2700 cm^{-1}$ ，或大于该响应范围。
- 6.2 涡旋振荡器。
- 6.3 离心机：转速 $\geq 5000 r/min$ 。
- 6.4 电子天平：感量为 0.01 g 和 0.0001 g。

7 样品前处理

7.1 新鲜果蔬

称取 10 g(精确至 0.01 g)试样于 50 mL 塑料离心管中，加入 10 mL 乙腈及 1 颗陶瓷均质子，剧烈振荡 1 min，加入 4 g 无水硫酸镁、1 g 氯化钠、1 g 柠檬酸钠二水合物、0.5 g 柠檬酸二钠盐倍半水合物，剧烈振荡 1 min 后 4200 r/min 离心 5 min。定量吸取上清液至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中(每毫升提取液使用 150 mg 无水硫酸镁、25 mg PSA)；对于颜色较深的试样，离心管中另加入 GCB(每毫升提取液使用 2.5 mg)，涡旋混匀 1 min。4200 r/min 离心 5 min，吸取上清液过微孔滤膜，待测定。

7.2 干制果蔬

称取 1 g 试样(精确至 0.01 g)于 50 mL 塑料离心管中，加 9 mL 水涡旋混匀，静置 30 min 后按 7.1 步骤处理。

8 样品测试

8.1 仪器调试

将拉曼光谱仪预热 30 min，设置仪器参数：激发波长 785 nm，激发功率 450 mW，积分时间 5 s \sim 10 s。

s, 扫描次数 1 次, 光谱采集范围 $300\text{ cm}^{-1}\sim2100\text{ cm}^{-1}$ 。

8.2 标准曲线

向检测瓶中依次加入 40 μL 表面增强试剂, 10 μL 标准溶液, 10 μL 促凝剂, 涡旋混匀。分别移取 20 μL 混合液滴于复合基底表面, 放入拉曼光谱仪中进行检测, 记录光谱图。以啶虫脒标准品浓度 (mg/L) 为横坐标, 以 600 cm^{-1} ~ 2100 cm^{-1} 波段内啶虫脒特征拉曼峰强度为纵坐标, 采用 PLSR 建立定量模型, 得到标准曲线。

8.3 样品检测

按 8.2的操作步骤, 处理样品待测液, 其余条件保持一致, 记录样品光谱图。

9 结果计算与表示

9.1 定性分析

在相同实验条件下,若样品光谱图中出现 630 cm^{-1} 、 826 cm^{-1} 、 1112 cm^{-1} 三个特征拉曼峰,且偏差不超过 $\pm 3\text{ cm}^{-1}$,则判定样品中检出啶虫脒;缺少任一特征峰则判定未检出。啶虫脒标准样品表面增强拉曼光谱图参见附录A。

9.2 定量分析

对测得的样品拉曼光谱进行基线校正和预处理后, 提取啶虫脒特征峰强度, 代入标准曲线, 得到样品待测液中啶虫脒浓度 (C), 按式 (1) 计算样品中啶虫脒残留量。若样品的预测响应值超出模型线性范围, 则应适当稀释后重新测定。

式中：

X——样品中啶虫脒的残留量, 单位为毫克每千克 (mg/kg);

C——通过PLSR模型预测得到的样品待测液中啶虫脒浓度, 单位为毫克每升 (mg/L);

V——样品定溶体积, 单位为毫升 (mL);

f——稀释倍数：

m——样品称样量, 单位为克 (g)。

10 精密度与准确度

10.1 精密度

在重复性条件下, 对同一样品进行 6 次平行测定, 相对标准偏差 (RSD) 应 $\leq 10\%$ 。

10.2 准确度

在不同基质样品中添加 0.5 mg/kg、2 mg/kg、8 mg/kg 三个水平的啶虫脒标准品，回收率应在 80%~120% 之间。

10.3 定量限

本方法的定量限为 0.5 mg/kg。

11 注意事项

11.1 操作安全

实验过程中使用的有机溶剂具有挥发性和刺激性，应注意通风；拉曼光谱仪操作应严格按照仪器操作规程进行，避免激光直射眼睛。

11.2 干扰消除

若样品基质对检测结果产生干扰，可通过优化样品前处理方法或采用标准加入法进行校正。

11.3 基底使用

柔性纳米银/石墨烯复合基底需密闭避光保存，避免受潮和氧化。

附录 A
(资料性)
啶虫脒标准溶液表面增强拉曼光谱图

图A.1给出了啶虫脒标准溶液在柔性纳米银/石墨烯复合基底上的表面增强拉曼光谱图,特征峰位置分别为 630 cm^{-1} 、 826 cm^{-1} 、 1112 cm^{-1} 。

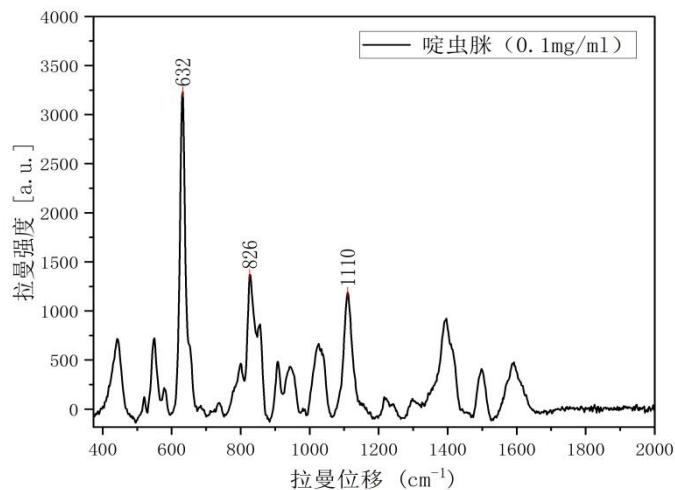


图 A.1 啶虫脒标准溶液表面增强拉曼光谱图