

DB13

河北省地方标准

DB 13/T 1358—2011

养殖用水中孔雀石绿快速测定方法 激光拉曼光谱法

The qualitative determination of malachite green in aquiculture water

by surface-enhanced laser raman spectrometry

2011 - 01 - 28 发布

2011 - 02 - 28 实施

河北省质量技术监督局 发布

前 言

本标准由 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由河北省质量技术监督局提出并归口。

本标准起草单位：河北省食品质量监督检验研究院、欧普图斯光学纳米科技有限公司、国家果类及农副加工产品质量监督检验中心

本标准主要起草人：李挥、张敬轩、张会军、张岩、刘春伟、贾茜、范斌、李强、庞坤

养殖用水中孔雀石绿快速测定方法 激光拉曼光谱法

1 范围

本标准规定了利用激光拉曼光谱法快速检测水产品养殖、销售用水或其他水体中微痕量孔雀石绿的定性定量检测方法。

本标准适用于水产品养殖、销售用水或其他水体中孔雀石绿的激光拉曼光谱法的现场快速筛查检测。

本方法在水中孔雀石绿的定量限为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是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 6682 分析实验室用水规格和实验方法（GB/T 6682—2008，ISO 3696:1987，MOD）。

3 原理

试样经高速离心后直接测定。样品中的孔雀石绿分子与表面增强试剂混合后，分子吸附在表面增强纳米颗粒上，其拉曼散射信号可增强 10^6 倍以上，使用便携式激光拉曼检测仪通过自动判别其特征峰即可定性检测出孔雀石绿。通过对测定的拉曼谱图进行基线调整和归一化处理，应用外标法可进行定量分析。

4 试剂与材料

除另有规定，所有试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的三级水。

4.1 孔雀石绿标准品：CAS 2437-29-8，纯度大于99%。

4.2 表面增强试剂：OTR201，银纳米溶胶，或相当者。

4.3 无机盐凝聚剂：1% 氯化钠水溶液。

4.4 无机盐离子促进剂：2% 溴化钾水溶液。

4.5 孔雀石绿标准溶液（ $1\,000 \mu\text{g/mL}$ ）：准确称取 $0.1\,000 \text{ g}$ 孔雀石绿标准品，用乙腈溶解后，定容到 100 mL ， 4°C 避光保存。

5 仪器与设备

5.1 激光拉曼光谱仪。

5.2 高速离心机：转速不低于 $14\,000 \text{ r/min}$ （转/分钟）。

6 分析步骤

6.1 样品采集、保存

取具代表性样品，装于棕色瓶中，于2℃～5℃冷藏保存，并在24小时内完成检测。

6.2 样品制备

取1.0mL待测水样，14000r/min离心5min，上清液即为待测液。

6.3 仪器参考条件

- a) 激光功率：200 mW
- b) 积分时间：10 sec
- c) 平均次数：2
- d) 平滑参数：3

6.3.1 定性测定

依次加入0.25 mL表面增强试剂（4.2）、0.10 mL无机盐凝聚剂（4.3）、0.25 mL待测液和0.10 mL无机盐离子促进剂（4.4），混匀后开始检测。根据谱图 435 cm^{-1} （ $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ ）、 1171 cm^{-1} （ $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ ）和 1615 cm^{-1} （ $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ ）处特征拉曼光谱，对水样中的孔雀石绿进行评估：如同时存在上述特征峰，则可判定样品中含有孔雀石绿；否则，不能证明样品中含有孔雀石绿，需要进一步实验验证。水中孔雀石绿表面增强拉曼光谱图参见附录A。

6.5 定量测定

对测定的拉曼谱图进行基线调整和归一化处理，基本操作如下：

- (1) 首先将测定的拉曼光谱数据进行基线调整；
- (2) 以 1171 cm^{-1} （ $\pm 3\text{ cm}^{-1}$ ）处的特征拉曼峰作为定量基准峰，对孔雀石绿特征拉曼峰进行归一化处理；
- (3) 归一化后得到的特征拉曼峰强度可根据当天测得的标准曲线进行定量。

6.4 计算

7.1 绘制标准曲线，得到标准曲线回归方程。

7.2 结果按式（1）计算：

$$X = c \times \frac{V}{m} \times \frac{1000}{1000} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- X — 样品中孔雀石绿的含量，单位为毫克每千克（mg/L）；
- c — 从标准曲线得到的孔雀石绿含量，单位为毫克每升（mg/L）；
- V — 样品定容体积，单位为毫升（mL）；
- m — 样品量取体积，单位为毫升（mL）。

6.5 允许差

在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不得超过算术平均数的10%。

6.6 验证试验

对阳性样品需经相关国家标准方法进行确证。

附 录 A
(资料性附录)
水中孔雀石绿表面增强拉曼光谱图

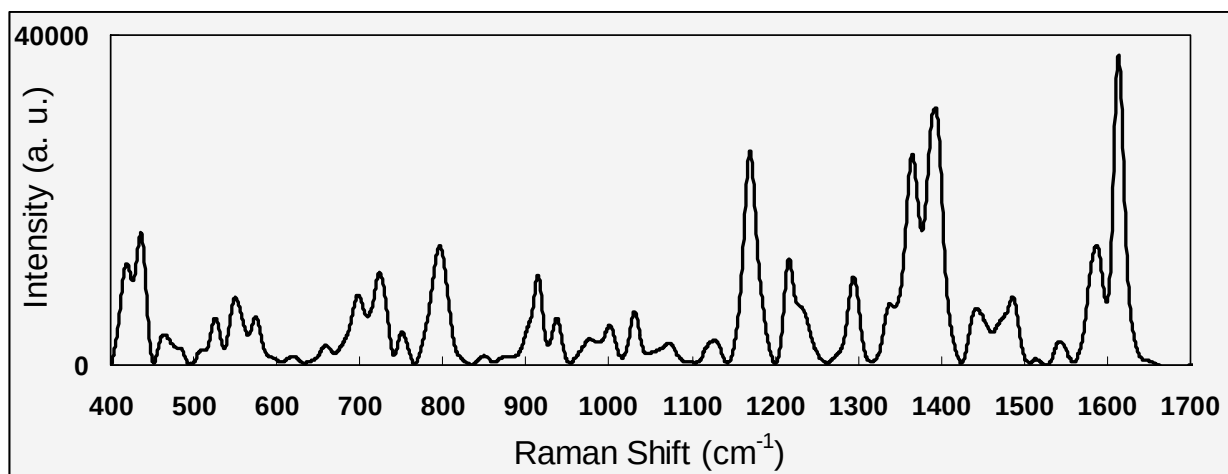


图 A.1 水中孔雀石绿表面增强拉曼光谱图