

T/GXAS

团 体 标 准

T/GXAS 968—2025

食用油中对苯二甲酸二辛酯快速筛查 表面增强拉曼光谱法

Rapid screening of dioctyl terephthalate in edible oil by
surface-enhanced Raman spectroscopy

2025 - 03 - 24 发布

2025 - 03 - 30 实施

广西标准化协会 发布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 缩略语	1
5 原理	1
6 试剂和材料	1
6.1 试剂	1
6.2 标准品	2
6.3 溶液配制	2
7 仪器和设备	2
8 样品	2
9 试验步骤	2
9.1 SPE 净化	2
9.2 DOTP 亲水性修饰	3
9.3 仪器条件	3
9.4 测定	3
9.5 质控试验	3
10 结果判定	3
10.1 定性	3
10.2 确证	3
11 质量保证与控制	3
12 试验报告	3
附录 A (资料性) 对苯二酸二胂标准溶液和 DOTP 修饰产物的表面增强拉曼光谱图	5
A.1 对苯二酸二胂标准溶液表面增强拉曼光谱图	5
A.2 DOTP 修饰产物表面增强拉曼光谱图	5
附录 B (资料性) 快速检测方法性能指标计算表	6

前 言

本文件参照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。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由防城港市检验检测中心提出和宣贯。

本文件由广西标准化协会归口。

本文件起草单位：防城港市检验检测中心、武汉食品化妆品检验所、中国检验认证集团广西有限公司、防城港枫叶粮油工业有限公司、广西标准化协会、广西壮族自治区食品药品审评查验中心、广西-东盟食品检验检测中心、湖北工业大学、广西壮族自治区农业科学院农产品质量安全与检测技术研究所、防城海关综合技术服务中心、防城港澳加粮油工业有限公司、广西港青油脂有限公司、广西惠禹粮油工业有限公司、广西渤海农业发展有限公司、中粮油脂（钦州）有限公司、大海粮油工业（防城港）有限公司、嘉里粮油（防城港）有限公司、海南澳斯卡国际粮油有限公司。

本文件主要起草人：白永庆、方慧文、张璐、侯菲菲、戴大雄、陈军妃、何平、姚成、林坤东、颜锋、路燕、涂凤琴、韦映梅、段玉林、王海波、王天顺、张科、王澍、陈哲、唐炜轩、陈延伟、苏子华、罗新德、李艳飞、刘有幸、韦晓巨、廖永平、黄永乐、吴志国、王旭红、刘东强、梁丽凡、李伟、蒋宇佳、武喜东、冯晓、覃刘冬、莫乃静、黄琪喜、周伟锋、王康、黄翠云、黄耀炳、黄萍萍、黄叶欣。

食用油中对苯二甲酸二辛酯快速筛查 表面增强拉曼光谱法

警示—使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件描述了表面增强拉曼光谱快速筛查食用油中对苯二甲酸二辛酯（DOTP）的方法。本文件适用于基于表面增强拉曼光谱法的食用油中DOTP的快速筛查。本文件方法检出限为10 mg/kg。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 缩略语

DOTP: 对苯二甲酸二辛酯 (Di-octyl terephthalate)

SPE: 固相萃取 (Solid-Phase Extraction)

PAEs: 邻苯二甲酸酯 (Phthalic Acid Esters)

5 原理

采用水合肼将DOTP还原成对苯二酸二肼，样品经固液萃取后加入表面增强试剂（纳米金溶胶）对信号增强，进行拉曼光谱扫描。与标准谱的对苯二酸二肼特征拉曼位移进行匹配识别，对样品中的DOTP进行定性判定。

6 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为分析纯，水为GB/T 6682规定的一级水。

6.1 试剂

- 6.1.1 氯化钠 (NaCl)。
- 6.1.2 氯金酸 (HAuCl₄)：纯度≥99.9%。
- 6.1.3 柠檬酸钠 (C₆H₅Na₃O₇)：纯度≥99.0%。
- 6.1.4 乙醇 (C₂H₅OH)：色谱纯。
- 6.1.5 正己烷 (C₆H₁₄)。
- 6.1.6 乙腈 (C₂H₃N)。
- 6.1.7 水合肼 (N₂H₄·H₂O) (80%)。

6.2 标准品

6.2.1 对苯二甲酸二辛酯 (Dioctyl terephthalate, $C_{24}H_{38}O_4$, CAS: 6422-86-2), 纯度 $\geq 97.0\%$, 或有标准物质证书的标准品。

6.2.2 对苯二酸二肼 (Terephthalic dihydrazide, $C_8H_{10}N_4O_2$, CAS: 136-64-1), 纯度 $\geq 96.0\%$, 或有标准物质证书的标准品。

6.3 溶液配制

6.3.1 1 mol/L 氯化钠溶液: 称取 11.7 g 氯化钠 (6.1.1) 于烧杯中, 加水溶解, 移入 200 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。

6.3.2 0.1 g/L 氯金酸溶液: 称取 0.1 g 氯金酸 (6.1.2) 于烧杯中, 加水溶解, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。

6.3.3 10 g/L 柠檬酸钠溶液: 称取 0.1 g 柠檬酸钠 (6.1.3) 于烧杯中, 加水溶解, 移入 10 mL 容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。

6.3.4 纳米金溶胶: 将 100 mL 氯金酸溶液 (6.3.2) 煮沸, 一次性快速加入 0.5 mL 柠檬酸钠溶液 (6.3.3) 于 250 mL 锥形瓶中, 待溶液变为红棕色后, 保持沸腾 30 min, 冷却, 避光保存, 备用。

6.3.5 DOTP 标准储备液: 称取 100.0 mg DOTP 标准品 (6.2.1) 于烧杯中, 加乙醇 (6.1.4) 溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 加乙醇 (6.1.4) 稀释至刻度, 配制成浓度为 1 mg/mL 的标准储备液。

6.3.6 DOTP 标准工作溶液: 吸取 0.2 mL DOTP 标准储备液 (6.3.5) 于 50 mL 容量瓶中, 加乙醇 (6.1.4) 稀释至刻度, 配制成浓度为 4 $\mu\text{g/mL}$ 标准工作溶液。

6.3.7 对苯二酸二肼标准储备液: 准确称取 10.0 mg 对苯二酸二肼标准品 (6.2.2) 于烧杯中, 加乙醇 (6.1.4) 溶解, 移入 100 mL 容量瓶中, 加乙醇 (6.1.4) 稀释至刻度, 配制成浓度为 100 $\mu\text{g/mL}$ 的标准储备液。

6.3.8 对苯二酸二肼标准溶液: 吸取 0.1 mL 对苯二酸二肼标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 加乙醇 (6.1.4) 稀释至刻度, 配成浓度为 0.1 $\mu\text{g/mL}$ 标准溶液。

7 仪器和设备

7.1 拉曼光谱仪。稳频激光光源: 发射波长为 785 nm \pm 1 nm, 线宽 <0.1 nm, 能量 ≥ 250 mW; 光谱分辨率 ≤ 15 cm^{-1} ; 光谱响应范围 200 cm^{-1} ~2 000 cm^{-1} , 或优于该响应范围。

7.2 电子天平: 感量为 0.1 g 和 0.0001 g。

7.3 恒温水浴锅: 温度精度 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 。

7.4 氮吹仪。

7.5 离心机: 转速 ≥ 4 000 r/min。

7.6 玻璃具塞离心管: 50 mL。

7.7 涡旋振荡器。

7.8 固相萃取 (SPE) 装置: PAEs 复合填料玻璃柱 (6 mL) 或等效柱。

7.9 移液器: 10 μL 、100 μL 、1000 μL 、5 mL。

8 样品

8.1 食用油凝固时, 应进行加热溶解。

8.2 称取食用油样品 5.0 g 到玻璃具塞离心管中, 依次加入 3 mL 正己烷 (6.1.5) 和 5 mL 乙腈 (6.1.6), 涡旋提取 1 min 后, 以 4 000 r/min 离心 5 min, 取上层清液, 待净化。

9 试验步骤

9.1 SPE 净化

SPE 柱中加入 15 mL 乙腈 (6.1.6) 活化, 取 1 mL 待净化液加入 SPE 柱, 弃去流出液, 再准确加入 2 mL 乙腈 (6.1.6) 洗脱, 收集洗脱液, 于 40 $^{\circ}\text{C}$ 氮吹至近干, 用 100 μL 乙醇 (6.1.4) 复溶, 得到净化液。

9.2 DOTP 亲水性修饰

将上述净化液(9.1)加10 μ L水合肼(6.1.7),于80 $^{\circ}$ C水浴反应10min,40 $^{\circ}$ C氮气吹干后用0.3mL水复溶,得到供试品溶液,待测。

9.3 仪器条件

参考条件如下,不同型号仪器,可根据实际情况调节:

- 激发光源:785 nm;
- 功率:70 W;
- 扫描时间:3 s;
- 测定次数:3次。

9.4 测定

分别移取200 μ L对苯二酸二胍标准工作溶液(6.3.8)和供试品溶液(9.2)于进样瓶,加入600 μ L纳米金溶胶(6.3.4)和200 μ L氯化钠溶液(6.3.1),混合均匀,在9.3的条件下测定,获取拉曼光谱图。

9.5 质控试验

9.5.1 阳性对照

称取空白试样5.0g置于玻璃具塞离心管中,加入DOTP标准工作溶液(6.3.5),使阳性对照浓度为10 mg/kg,按照8.2~9.4步骤与样品同法操作。

9.5.2 阴性对照

称取空白试样5.0g置于玻璃具塞离心管中,按照8.2~9.4步骤与样品同法操作。

10 结果判定

10.1 定性

将测试结果与对苯二酸二胍标准溶液的拉曼光谱图进行匹配识别,根据谱图626 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 、896 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 、1009 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 、1182 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 、1315 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 和1605 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 处特征拉曼光谱,对样品中的DOTP进行结果判定。当样品的拉曼峰包含1605 $\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 及其它任意1个特征峰判定为阳性。对苯二酸二胍标准溶液和DOTP修饰产物的表面增强拉曼光谱图见附录A的图A.1和图A.2。

注:阴性代表该样品不含有DOTP或者低于检出限,阳性则代表该样品含有DOTP且大于等于检出限。

10.2 确证

当检测结果为阳性时,宜用其他技术手段进行确证。

11 质量保证与控制

灵敏度 $\geq 90\%$;特异性 $\geq 90\%$;假阴性率 $\leq 10\%$;假阳性率应 $\leq 5\%$;性能指标计算方法见附录B中的表B.1。

12 试验报告

试验报告的内容包括但不限于:

- 试验对象;
- 所使用的标准(包括发布或出版年号);
- 所使用的方法(如果标准中包括几个方法);
- 结果;
- 观察到的异常现象;

T/GXAS 968—2025

——试验日期。

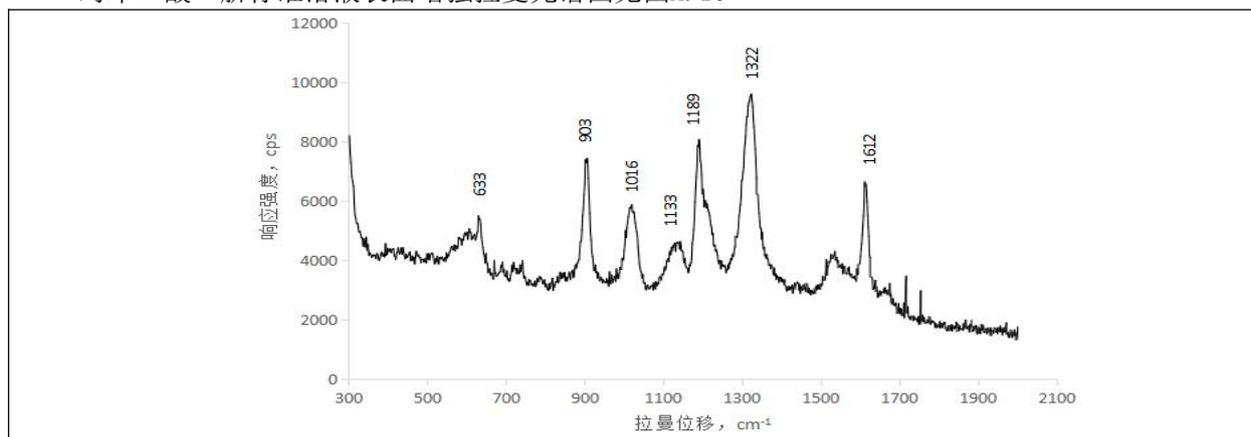
附录 A

(资料性)

对苯二酸二胂标准溶液和 DOTP 修饰产物的表面增强拉曼光谱图

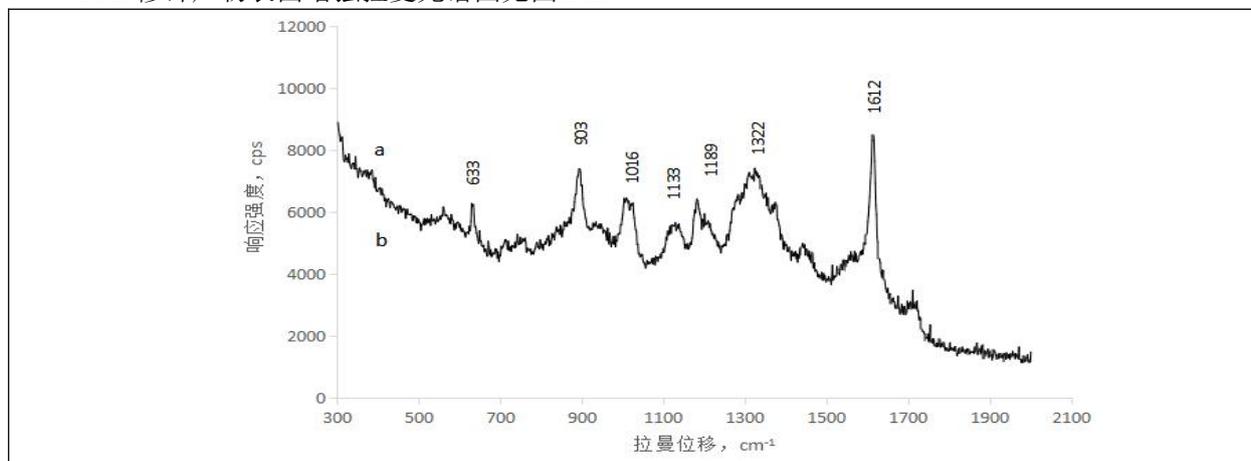
A.1 对苯二酸二胂标准溶液表面增强拉曼光谱图

对苯二酸二胂标准溶液表面增强拉曼光谱图见图A.1。

图 A.1 对苯二酸二胂标准溶液表面增强拉曼光谱图 (0.1 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

A.2 DOTP 修饰产物表面增强拉曼光谱图

DOTP修饰产物表面增强拉曼光谱图见图A.2。

图 A.2 DOTP 修饰产物表面增强拉曼光谱图 (4 $\mu\text{g}/\text{mL}$)

附 录 B
(资料性)

快速检测方法性能指标计算表

快速检测方法性能指标计算表见表B.1。

表 B.1 快速检测方法性能指标计算表

样品情况 ^a	检测结果 ^b		总数
	阳性	阴性	
阳性	N11	N12	N1. =N11+N12
阴性	N21	N22	N2. =N21+N22
总数	N. 1=N11+N21	N. 2=N12+N22	N=N1. +N2. 或 N. 1+N. 2
显著性差异 (χ^2)	$\chi^2 = (N12 - N21 - 1)^2 / (N12 + N21)$ ，自由度 (df) = 1		
灵敏度 (p+, %)	p+ = N11 / N1.		
特异性 (p-, %)	p- = N22 / N2.		
假阴性率 (pf-, %)	pf- = N12 / N1. = 100 - 灵敏度		
假阳性率 (pf+, %)	pf+ = N21 / N2. = 100 - 特异性		
相对准确度 ^c (%)	(N11 + N22) / (N1. + N2.)		
注：N为任何特定单元的结果数，第一个下标指行，第二个下标指列。例如：N11表示第一行，第一列，N1. 表示所有的第一行，N. 2表示所有的第二列；N12表示第一行，第二列。			
^a 由参比方法检验得到的结果或者样品中实际的公认值结果。 ^b 由待确认方法检验得到的结果。灵敏度的计算使用确认后的结果。 ^c 为方法的检测结果相对准确性的结果，与一致性分析和浓度检测趋势情况综合评价。			

中华人民共和国团体标准
食用油中对苯二甲酸二辛酯快速筛查
表面增强拉曼光谱法
T/GXAS 968—2025
广西标准化协会统一印制
版权专有 侵权必究