МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ ISO 8292-1— 2024

ЖИРЫ И МАСЛА ЖИВОТНЫЕ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерного магнитного резонанса

Часть 1

Прямой метод

(ISO 8292-1:2008, IDT)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2024

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Некоммерческой организацией «Масложировой союз России» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 238 «Масла растительные и продукты их переработки»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 31 мая 2024 г. № 173-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 14 июня 2024 г. № 800-ст межгосударственный стандарт ГОСТ ISO 8292-1—2024 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 февраля 2025 г.

5 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 8292-1:2008 «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерного магнитного резонанса. Часть 1. Прямой метод» («Animal and vegetable fats and oils — Determination of solid fat content by pulsed NMR — Part 1: Direct method», IDT).

Международный стандарт разработан Подкомитетом SC 11 «Животные и растительные жиры и масла» Технического комитета ISO/TC 34 «Пищевые продукты» Международной организации по стандартизации (ISO).

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных международных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА.

Дополнительная сноска в тексте стандарта, выделенная курсивом, приведена для пояснения текста оригинала

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 Некоторые элементы настоящего стандарта могут быть объектом патентных прав. Международная организация по стандартизации (ISO) не несет ответственности за идентификацию каких-либо или всех патентных прав

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO, 2008
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2024



В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 1
4 Обозначения и сокращения 2
5 Сущность метода 2
6 Оборудование 3
7 Отбор проб 5
8 Процедура 5
9 Обработка результатов 10
10 Точность 10
11 Протокол испытания 11
Приложение А (справочное) Результаты межлабораторных испытаний 12
Приложение В (справочное) Теория для прямого метода 24
Приложение С (справочное) Дополнительные протоколы измерения 26
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам 28
Библиография 29

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ЖИРЫ И МАСЛА ЖИВОТНЫЕ И РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерного магнитного резонанса

Часть 1
Прямой метод

Animal and vegetable fats and oils. Determination of solid fat content by pulsed NMR. Part 1. Direct method

Дата введения — 2025—02—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает прямой метод определения содержания твердого жира в животных и растительных жирах и маслах (далее — жиры) с использованием спектроскопии импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с низким разрешением.

Устанавливаются две альтернативные термические предварительные обработки: одна для жиров общего назначения, которые не проявляют заметного полиморфизма и стабилизируются главным образом в β′-полиморфной форме; и вторая для жиров, которые подобно маслу какао проявляют заметный полиморфизм и стабилизируются в β-полиморфной форме. В приложении С приведены дополнительные предварительные температурные обработки, которые могут быть более подходящими для конкретных целей.

Прямой метод легко выполняется и является воспроизводимым, но не таким точным, как косвенный метод, из-за приблизительного метода вычисления.

Примечание — Косвенный метод установлен в ISO 8292-2.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты [для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного стандарта, для недатированных — последнее издание (включая все изменения)]:

ISO 661, Animal and vegetable fats and oils — Preparation of test sample (Жиры и масла животные и растительные. Приготовление пробы для испытания)

ISO 8292-2, Animal and vegetable fats and oils — Determination of solid fat content by pulsed NMR — Part 2: Indirect method (Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерного магнитного резонанса. Часть 2. Косвенный метод)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **содержание твердого жира;** СТЖ [solid fat content (SFC)]: Отношение числа протонов в твердой фазе к числу протонов в твердой и жидкой фазах при определенной температуре, выраженное в процентах.

Издание официальное

Примечание — СТЖ, выраженное таким образом, считается численно эквивалентным процентной массовой доле жира в твердом состоянии. Поправку на различные плотности протонов в твердой и жидкой фазах не учитывают, потому что для этого требуется точное знание состава твердой и жидкой фаз смесей жиров при каждой температуре. Независимо от любых систематических погрешностей это означает, что результаты СТЖ, полученные данным методом, на 0,5 % — 1,0 % больше истинной процентной массовой доли твердого жира.

3.2 **содержание жидкого жира** (liquid fat content): Массовая доля жира в жидком состоянии при определенной температуре, выраженная в процентах.

Примечание — Содержание жидкого жира = 100 – $w_{СТЖ}$, где $w_{СТЖ}$ – содержание твердого жира.

3.3 **темперирование** (tempering): Термическая обработка жира после кристаллизации и перед равновесным состоянием при температуре измерения, которая заключается в выдерживании жира при определенной температуре в течение определенного времени для преобразования жира в требуемую полиморфную форму, и/или достижения требуемого фазового равновесия, и/или для завершения кристаллизации.

3.4 **температура измерения** (measurement temperature): Температура, при которой определяется содержание твердого жира.

3.5 **время повтора** (repetition time): Интервал между последовательными импульсами.

3.6 **«мертвое» время** («dead» time): Время, в течение которого приемное устройство прибора не может записать сигнал спада.

Примечание — «Мертвое» время, как правило, меньше 10 мкс после импульса.

3.7 **протокол измерения** (measurement protocol): Полное описание определения содержания твердого жира, с указанием примененных параметров оборудования, методов, темперирования и какое измерение проводилось, то есть последовательное или параллельное.

Примечание — Протоколы измерений приведены в таблице 1 и приложении С.

4 Обозначения и сокращения

f — коэффициент пересчета (экстраполяции) для корректировки сигнала ЯМР, регистрируемого при 11 мкс к сигналу в нулевой момент времени;

n_p — количество импульсов;

S_1 — сигнал спада намагниченности, измеренный приблизительно при 11 мкс;

S_2 — сигнал спада намагниченности, измеренный приблизительно при 70 мкс;

S_L — сигнал спада намагниченности, соответствующий жидкой фазе;

S_S — сигнал спада намагниченности, соответствующий твердой фазе;

S_{S+L} — сигналы спада намагниченности, соответствующие твердой и жидкой фазам вместе;

t_{rep} — время повтора;

$w_{СТЖ,i}$ — «истинное» СТЖ (измеренное согласно ISO 8292-2);

$w_{СТЖ,T}$ — СТЖ при температуре измерения T;

СТЖ — содержание твердого жира.

5 Сущность метода

Пробу темперируют до стабильного состояния при заданной температуре и затем нагревают до температуры измерения и выдерживают при этой температуре. Если не установлено иное, температуры измерения могут быть любые из следующих или все: 0 °С; 5 °С; 10 °С; 15 °С; 20 °С; 25 °С; 27,5 °С; 30 °С; 32,5 °С; 35 °С; 37,5 °С; 40 °С; 45 °С; 50 °С; 55 °С; 60 °С.

После достижения электромагнитного равновесия в постоянном магнитном поле ЯМР-спектрометра и воздействия 90°-ного радиочастотного импульса сигналы спада намагниченности от протонов твердой и жидкой фаз регистрируются приблизительно при 11 мкс и 70 мкс (или при значениях, рекомендованных изготовителем спектрометра, см. 6.1). Затем вычисляют СТЖ.

Измерения допускается проводить последовательно или параллельно.

При проведении последовательных измерений для каждой испытуемой пробы заполняют одну пробирку. После необходимого темперирования и выдерживания при температуре 0 °С пробирку помещают при первой температуре измерения, выдерживают в течение заданного времени, измеряют СТЖ и затем перемещают при второй температуре измерения и т. д. Таким образом, требуется по одной пробирке для всех испытуемых проб, независимо от числа заданных температур измерения. Однако СТЖ, регистрируемые при заданной температуре измерения, зависят от предшествующих температур измерения и временны́х интервалов выдерживания.

При проведении параллельных измерений заполняют столько пробирок для каждой испытуемой пробы, сколько задано температур измерения. После необходимого темперирования и выдерживания при температуре 0 °С каждую пробирку перемещают более или менее одновременно для каждой требуемой температуры измерения и выдерживают в течение установленного времени перед измерением СТЖ.

Хотя для параллельного измерения требуется больше пробирок, чем для последовательного, каждое определение $w_{СТЖ,T}$ не зависит от других определений. Кроме того, общее время для измерений значительно сокращается.

Пример — Для времени выдерживания 90 мин при температуре 0 °С и времени выдерживания 60 мин при температурах измерения 10 °С, 20 °С, 30 °С и 40 °С последовательное измерение займет 5,5 ч, тогда как для параллельного измерения потребуется только 2,5 ч.

6 Оборудование

6.1 Спектрометр импульсного ядерного магнитного резонанса низкого разрешения

Спектрометр ЯМР должен иметь:

a) магнит с достаточно однородным полем, обеспечивающим полупериод намагниченности стандартного образца жидкого жира не менее 1000 мкс;

b) сумму «мертвого» времени и продолжительность импульса не более 10 мкс;

c) автоматическое измерительное устройство, позволяющее начинать измерение сразу же, как только вставлены измерительные пробирки (6.2.1);

d) регулируемое время повтора измерения;

e) измерительную ячейку/устройство диаметром 10 мм для измерительных пробирок, температура которых поддерживается на уровне 40 °С*.

Относительно точных интервалов для сигнала спада намагниченности следует обращаться к инструкциям изготовителя спектрометра; как правило, это 11 мкс и 70 мкс, и пользователю не следует их изменять.

Желательно, чтобы прибор был оснащен компьютером для проведения измерений в автоматическом режиме, выполнения требуемых вычислений и представления результатов непосредственно на экран компьютера или другой дисплей.

6.2 Пробирки

6.2.1 Измерительные пробирки, стеклянные с пластмассовыми пробками, с наружным диаметром (10 ± 0,25) мм, толщиной стенки (0,9 ± 0,25) мм и длиной не менее 150 мм или как установлено изготовителем ЯМР-спектрометра.

6.2.2 Калибровочные пробирки с известной чувствительностью для калибровки спектрометра и проверки прямого метода.

Примечание — Калибровочные образцы «полимер в масле» с известными характеристиками, дающие коэффициент f в диапазоне от 1,4 до 1,45, подходящие для прибора и для использования с нестабилизируемым прямым и другими протоколами (см. таблицу 1 и приложение С), поставляются изготовителем прибора в стандартных измерительных пробирках. Подходящими являются образцы, дающие массовые доли СТЖ 0 %, около 30 % и

---

* *При проведении исследования могут быть использованы приборы с регулированием температуры измерительной ячейки при условии, что характеристики метрологической точности приборов удовлетворяют показателям точности метода.*

около 70 %. Эти значения не зависят от температуры. Калибровочные пробирки подлежат повторной калибровке с интервалами, установленными поставщиком[1)].

6.3 Оборудование для поддержания температуры

6.3.1 Общие положения

В принципе термоблоки (6.3.3) по сравнению с водяными банями (6.3.2) обладают тем преимуществом, что пробирки никогда не будут контактировать с водой. На практике, как, например, в случае водяных бань с алюминиевыми блоками, пробиркам может потребоваться больше времени для достижения заданной температуры. Теплопередачу можно улучшить, если продувать ячейки для пробирок сухим газом. В блоках труднее осуществлять точный контроль температуры, чем в водяных банях, хотя современные электронные устройства могут обеспечить требуемую точность.

6.3.2 Водяные бани

Бани необходимы при температурах (0 ± 0,1) °C, (60 ± 0,1) °C и при температурах измерения и темперирования с точностью до ±0,1 °C согласно требованиям выбранного протокола измерений. Бани при температуре измерения 60 °C и при температуре темперирования можно заменять термоблоками (6.3.3).

Каждая водяная баня должна быть оснащена или алюминиевым блоком (6.3.2.1), или металлическим держателем (6.3.2.2) для установки измерительных пробирок (6.2.1), погружаемых в воду на глубину 60 мм.

Металлические держатели предпочтительнее алюминиевых блоков, особенно когда измеряется большое количество испытуемых проб с высоким СТЖ или когда используются протоколы быстрых или сверхбыстрых измерений. При использовании алюминиевых блоков после помещения пробирки может пройти значительное время, прежде чем жир в пробирке достигнет установленной температуры водяной бани. Предполагаемое преимущество блоков состоит в том, что пробирки могут оставаться сухими и их не нужно вытирать бумажной салфеткой перед установкой в спектрометр. Однако, как оказывается на практике, из-за разбрызгивания или конденсации пробирки становятся влажными, так что сушка всегда рекомендуется, см. 8.9.

6.3.2.1 Алюминиевые блоки с отверстиями диаметром (10,35 ± 0,1) мм и глубиной 70 мм. Толщина металла под отверстием и расстояние между краем периферийного отверстия и ближайшей боковой стороной должны быть 10 мм. Расстояние между осями двух смежных отверстий должно быть не менее 17 мм (от центра до центра).

6.3.2.2 Металлические держатели, открытые, с отверстиями диаметром от 11 до 15 мм; расстояние между осями двух смежных отверстий должно быть не менее 20 мм (от центра до центра).

6.3.3 Термоблоки с отверстиями

Блоки с электронным регулированием, поддерживающие температуру в пределах ±0,1 °C. Эти блоки допускается использовать вместо водяных бань [за исключением случаев, когда необходима температура 0 °C; тогда требуется баня (6.3.2), поскольку требуется мощное охлаждение]. Диаметр отверстий должен быть (10,35 ± 0,1) мм.

Блоки особенно удобны при температуре 35 °C или более, когда не требуются охлаждение (при условии, что комнатная температура ниже 22 °C) и очень точный контроль температуры из-за более низких значений содержания твердого жира.

6.4 Термостат с вентилятором

Термостат должен поддерживать температуру (80 ± 2) °C.

Поскольку цель состоит в том, чтобы при температуре 80 °C испытуемый образец был расплавлен и разрушена его кристаллизация, температура должна быть не менее чем на 20 °C выше температуры плавления жира. Если это не так, тогда температура в термостате должна быть соответственно повышена, и этот факт записывается в протоколе испытаний (раздел 11). Необходимость в этом бывает редкой, так как такие жиры содержат большое количество длинноцепочных насыщенных жирных кислот, например полностью гидрогенизированные жидкие растительные масла.

[1)] Предполагается, что в будущем «открытые и независимые» эталоны будут доступны в EU's Institute for Reference Materials and Measurements in Geel, Belgium. Эта информация приведена только для удобства пользователей настоящего стандарта и не является поддержкой этих продуктов со стороны ISO.

Хотя водяную баню (6.3.2) или термоблок (6.3.3) можно использовать для температуры 80 °С, предпочтительнее будет использовать термостат. В блоке или водяной бане почти неизбежно при заполнении пробирок жир будет контактировать с боковыми стенками при температуре выше температуры погружения. Термостат обеспечивает полное расплавление всего жира в пробирке, так что не остается нерасплавленных кристаллов с неизвестной кристаллической памятью, которые могли бы повлиять на кристаллизацию жира при температуре 0 °С. Таким образом, термостат может дать более точные и воспроизводимые результаты.

6.5 Секундомер

Предпочтительными являются аналоговые часы с большой секундной стрелкой, хотя можно использовать и цифровые часы.

7 Отбор проб

В лабораторию должна быть отправлена репрезентативная проба. Во время транспортирования или хранения она не должна быть повреждена или изменена.

Отбор проб не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендованный метод отбора проб приведен в ISO 5555.

8 Процедура

8.1 Протокол измерения и проба для испытания

Выбирают необходимый протокол из таблицы 1 в соответствии с типом пробы и другими требованиями. Для некоторых типов или области применения жиров протоколы, приведенные в таблице 1, не подходят. Протоколы измерения, приведенные в приложении С, могут быть более подходящими.

Пробу для испытаний готовят согласно ISO 661.

Таблица 1 — Протоколы измерения

Протокол измерения		Область применения	Инструментальные требования	Первое время при температуре 0 °С, мин	Темперирование		Второе время при температуре 0 °С, мин	Условия измерения	
№	Название				Время, ч	Температура, °С		Тип	Время, мин
1D	Нестабилизируемый прямой	Жиры и смеси (содержащие преимущественно растительные жиры, гидрогенизированные и/или переэтерифицированные), кристаллизующиеся в β′-полиморфной форме и используемые для производства маргаринов, спредов, шортенингов и для других пищевых продуктов	f = 1,4 – 1,45; время повтора[a] t_{rep} = 2 с; число импульсов[b] n_p = 3	—	—		(60 ± 2)	Параллельное	(30 ± 1)
2D	β-стабилизируемый прямой	Масло какао, эквиваленты масла какао и подобные жиры, содержащие большие количества 2-олео-динасыщенных триацилглицеринов и кристаллизующиеся в β-полиморфной форме	f = 1,6 – 1,65; время повтора t_{rep} = 6 с; число импульсов[c] n_p = 1	(90 ± 2)	(40 ± 0,5)	26	(90 ± 2)	Параллельное	(60 ± 2)

[a] Для жиров в β-полиморфной форме требуется 6 с.

[b] Значения для импульсов усредняются прибором. Предпочтительно использовать три импульса, но некоторые устаревшие приборы могут быть установлены только на один или четыре (1^2 или 2^2) импульса, и в этом случае используются четыре импульса.

[c] Использование трех импульсов обеспечивает достаточно времени в измерительной ячейке для частичного расплавления образца и уменьшения СТЖ во время измерения.

8.2 Термостат, водяные бани и термоблоки

Данное оборудование устанавливают на требуемые температуры согласно протоколу.

8.3 Определение коэффициента пересчета (при необходимости)

Из-за «мертвого» времени прибора первое измерение рекомендуется выполнять только после того, как сигнал от твердой фазы значительно снизится. Коэффициент пересчета приблизительно корректирует это действие.

Хотя калибровочные пробирки, содержащие стандартные образцы «полимер в масле», дают воспроизводимый, но только приблизительный коэффициент пересчета для обычных β′-полиморфных жиров общего назначения, усредненный в заданном температурном диапазоне, они не дают точного коэффициента для β-полиморфных жиров, таких как масло какао. Для данных жиров или для любых других жиров или смесей жиров, для которых полиморфное состояние неизвестно, во избежание значительных систематических ошибок следует определить коэффициент пересчета с большей точностью.

Для рассматриваемых жиров или жировых смесей следует определять СТЖ в соответствии как с ISO 8292-2, т. е. используя для измерения эталонный образец жидкого масла, так и с настоящим стандартом. Регистрируют СТЖ, определенное в соответствии с настоящим стандартом, а также записывают S_1 и S_2 для этого измерения (для этого следует обращаться к справочному руководству по спектрометру).

Для каждой испытуемой пробы вычисляют «истинное» СТЖ $w_{СТЖ,i}$ по ISO 8292-2.

Для каждой испытуемой пробы определяют экстраполяционный коэффициент пересчета f, требуемый, чтобы установить равенство для косвенного и прямого определений СТЖ по формуле

$$f = \frac{w_{СТЖ,i} \cdot S_2}{(100 - w_{СТЖ,i}) \cdot (S_1 - S_2)}, \quad (1)$$

где $w_{СТЖ,i}$ — «истинное» СТЖ;

S_1 — сигнал спада намагниченности, измеренный при 11 мкс;

S_2 — сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс.

Вычисленные коэффициенты варьируются в зависимости от смеси/пробы и температуры. Это корректно, особенно для изменения температуры, которое не учитывают при прямом методе. Определяют среднее значение, которое дает наилучшие результаты. Предлагается усреднять результаты в диапазоне от 20 °С до 30 °С, так как в этом случае твердая фаза, вероятно, наиболее близка к 50 % массовой доли, где разница коэффициентов наиболее существенна. Для масла какао и аналогичных жиров, которые кристаллизуются в β-полиморфной форме, этот коэффициент находится в диапазоне от 1,6 до 1,7.

Из-за невозможности узнать истинный коэффициент для многих смесей β-полиморфных жиров, таких как масло какао, для β′-полиморфных жиров, таких как молочный жир или фракции пальмового масла, для определения истинного СТЖ для всех таких смесей рекомендуется использовать ISO 8292-2.

Если результаты получены с использованием некорректного коэффициента, они легко могут быть пересчитаны по формуле

$$w_{СТЖ}^{corr} = \frac{w_{СТЖ}^{err} \cdot f^{corr}}{f^{err} \cdot (100 - w_{СТЖ}^{err}) + w_{СТЖ}^{err} \cdot f^{corr}} \cdot 100, \quad (2)$$

где надстрочные индексы «err» и «corr» относятся к ошибочным и скорректированным значениям соответственно. Например, если значение $w_{СТЖ,30}$ для испытуемой пробы масла какао было измерено как массовая доля 49,0 % с использованием f = 1,41 (т. е. $w_{СТЖ}^{err}$= 49,0), но известно, что корректное значение для прибора f = 1,64, тогда уравнение (2) даст скорректированное значение $w_{СТЖ}^{corr}$ = 52,8 %.

Некоторая разница в коэффициенте f между приборами на разных участках неизбежна, потому что коэффициент f частично зависит от прибора. Поэтому во время заключения коммерческих контрактов следует обмениваться стандартными образцами для согласования содержания твердых веществ и соответствующего коэффициента f. Например, для протокола измерения 2D целесообразен обмен стандартными образцами масла какао для точного определения коэффициента f.

8.4 Спектрометр ЯМР

8.4.1 Калибровка

Используя калибровочные пробирки (6.2.2), калибруют спектрометр согласно инструкциям изготовителя и с периодичностью, рекомендованной изготовителем.

8.4.2 Инструментальные требования

Устанавливают условия для спектрометра согласно протоколу измерения, выбранному в 8.1.

8.4.3 Проверка

Ежедневно перед каждым определением прямым методом спектрометр проверяют следующим образом:

a) вставляют по очереди каждую из трех калибровочных пробирок (6.2.2) в спектрометр, регистрируя СТЖ;

b) повторяют измерения;

c) измеренное СТЖ в каждой пробирке не должно отклоняться более чем на 0,3 % по абсолютной величине от известного калибровочного значения.

Если какое-либо СТЖ отклоняется, тогда коэффициент f должен быть изменен, и проверку повторяют до тех пор, пока отклонение трех калибровочных пробирок не будет более 0,3 %. В качестве альтернативы может потребоваться повторная калибровка спектрометра (см. 8.4.1).

8.5 Заполнение измерительных пробирок

Заполняют пробирки примерно 2 $см^3$ жира или на высоту пробирки от 30 до 50 мм или согласно указаниям изготовителя прибора. Закрывают пробкой и помещают в держатель, который поддерживает пробирки вертикально. Если используются металлические держатели (6.3.2.2), то весьма удобно, и это экономит время, ставить заполненные пробирки непосредственно в держатель. Затем испытуемые пробы удобно перемещать в термостат и водяные бани без дополнительных перемещений и манипуляций.

Для параллельных измерений заполняют по одной измерительной пробирке от каждого испытуемого образца для каждой температуры измерения; для последовательных измерений заполняют одну измерительную пробирку каждым испытуемым образцом.

8.6 Удаление кристаллической памяти

Когда все необходимые пробирки наполнены, их переносят в термостат (6.4). Выдерживают при температуре термостата в течение как минимум 15 мин.

8.7 Уравновешивание при начальной температуре

Переносят все пробирки в водяную баню (6.3.2) или термоблоки (6.3.3) при температуре 60 °C. Выдерживают как минимум 15 мин. Время выдерживания может быть длительней, но не должно быть короче, так как в противном случае не будет достигнуто полное равновесие.

8.8 Кристаллизация и темперирование

Начиная с этого этапа все временные интервалы следует соблюдать с допустимыми отклонениями, установленными в настоящем подразделе или в протоколе измерения.

Если требует выбранный протокол измерения, переносят пробирки в баню при температуре 0 °C. Оставляют в бане на период, установленный в графе «Первое время при температуре 0 °C» таблицы 1 или в приложении С.

Если требует выбранный протокол измерения, переносят пробирки в баню для темперирования, установленную на заданную температуру. Оставляют в бане на установленный период времени.

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин или (2,0 ± 0,5) мин переносят пробирки в баню при температуре 0 °C (или жидкий азот согласно протоколу сверхбыстрого измерения). Оставляют в этой бане на период, установленный в графе «Первое время при температуре 0 °C» таблицы 1 или в приложении С. См. 8.9 для выбора интервала.

8.9 Измерение СТЖ

В большинстве случаев, как указано в таблице 1, проводят параллельные измерения.

Примечание — Целесообразно проводить последовательное измерение, когда проба для испытаний имеется только в небольших количествах или для ее приготовления требуется меньше времени. Оно также явля-

ется подходящим для протокола измерения 4D (см. приложение С), когда требуется наилучшая сопоставимость с предыдущими результатами дилатометрического метода определения твердого жира.

8.9.1 Параллельное измерение

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин или (2,0 ± 0,5) мин переносят пробирки с каждым испытуемым образцом в каждую из водяных бань (6.3.2) или в каждый из термоблоков (6.3.3) при установленных температурах измерения. Количество пробирок, переносимых с интервалами 1 мин или 2 мин, будет таким же, как число температур, при которых проводят измерения. Выбор временно́го интервала будет зависеть от количества пробирок/температур измерения, квалификации оператора и комплектации оборудования.

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин переносят пробирку, содержащую испытуемый образец, в водяную баню (6.3.2) или термоблок (6.3.3), установленные на первую (самую низкую) температуру измерения.

Примечание — Опыт показывает, что можно легко перенести пробирку из водяной бани или термоблока в спектрометр и провести измерение за 15 с. Следовательно, шесть пробирок/температур измерения могут быть легко определены за 2 мин.

По истечении времени, указанного в протоколе измерений, точно в той же последовательности, в какой пробирки были помещены в водяную баню или термоблок для измерения температуры, переносят пробирки в спектрометр с теми же интервалами (1,0 ± 0,5) мин или (2,0 ± 0,5) мин. Перед помещением в измерительную ячейку каждую пробирку протирают мягкой бумажной салфеткой, чтобы удалить всю воду. Регистрируют значение СТЖ. Регистрируют нулевое показание, если испытуемый образец полностью прозрачен.

8.9.2 Последовательное измерение

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин переносят пробирку, содержащую испытуемый образец, в водяную баню (6.3.2) или термоблок (6.3.3), установленные на первую (самую низкую) температуру измерения.

По истечении времени, указанного в протоколе измерений, точно в той же последовательности, в какой пробирки были помещены в водяную баню или термоблок для измерения температуры, переносят пробирки в спектрометр. Перед помещением в измерительную ячейку каждую пробирку быстро вытирают мягкой бумажной салфеткой для удаления остатков воды. Регистрируют СТЖ.

Переносят пробирки, содержащие каждый испытуемый образец, в следующую водяную баню или следующий термоблок, установленные на вторую (следующую по величине) температуру для измерения температуры с интервалами (1,0 ± 0,5) мин.

Повторяют процедуры, описанные во втором абзаце, до тех пор, пока все пробирки не будут измерены.

Если ЯМР-спектрометр не оборудован компьютером или другим автоматическим вычислительным устройством, тогда сигналы регистрируют вручную и вычисляют СТЖ по формуле (3) (см. раздел 9).

ВАЖНО — Для получения надежных и воспроизводимых результатов нужно придерживаться указанных временных интервалов и их допустимых отклонений. Это легко выполнить с помощью секундомера (6.5), предпочтительно аналоговых часов с большой секундной стрелкой, перемещая пробирки, когда часы указывают на соответствующее время. В качестве альтернативы, если используются цифровые часы, удобно вначале устанавливать их на 0 : 00 или 12 : 00.

8.10 Количество определений

Проводят одно определение на каждом из двух испытуемых образцов в отдельных пробирках, взятых из одной и той же испытуемой пробы.

8.11 Очистка измерительных пробирок

Перед заполнением испытуемыми образцами измерительные пробирки должны быть чистыми, сухими и очищенными от жира, оставшегося после предыдущих измерений. Из-за узкого диаметра пробирок часто возникают трудности при их очистке. Для очистки используют растворители или узкие щетки. Пробирки можно мыть в лабораторной автоматической моечной машине, устройстве или в обычной бытовой посудомоечной машине. Однако для эффективной очистки необходимо убедиться, что бóльшая часть жира была удалена из пробирок и они находились в более или менее вертикальном положении в моечной машине, устройстве. Это может быть достигнуто следующим образом.

Либо используют лабораторную моечную машину, оснащенную специальными опорными «пальцами», которые можно вставить в пробирку и ввести внутрь горячий раствор моющего средства.

Или используют моечную машину, устройство без специальных «пальцев», устанавливают пробирки в подставку из проволочной сетки, размер ячеек которой позволяет удерживать пробирки. Подставка должна быть оснащена крышкой, чтобы удерживать пробирки, когда подставка перевернута. Преимущество такой подставки в том, что в конце эксперимента использованные пробирки можно поставить непосредственно вверх дном в подставку и затем заполненную подставку поместить в термостат при температуре 80 °С на некоторое время, чтобы жир расплавился и вытек. Подставку, все еще перевернутую, можно затем перенести в моечную машину, устройство. После промывки и сушки подставку с пробирками можно использовать как обычный держатель или пробирки достают и хранят готовыми для повторного использования.

9 Обработка результатов

Если ЯМР-спектрометр не оборудован компьютером или другим автоматическим вычислительным устройством для считывания результатов, то используют сигналы, зарегистрированные вручную, и вычисляют СТЖ при заданной температуре $w_{СТЖ,T}$, % масс., по формуле

$$w_{СТЖ,T} = \frac{f(S_1 - S_2)}{f(S_1 - S_2) + S_2} \cdot 100, \quad (3)$$

где f — коэффициент пересчета (экстраполяции) для корректировки сигнала ЯМР, регистрируемого при 11 мкс, к сигналу в нулевой момент времени;

S_1 — сигнал спада намагниченности, измеренный при 11 мкс;

S_2 — сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс.

См. приложение В для более подробной информации о теории.

Результат выражают как среднее арифметическое для двух определений (8.10), при условии, что требование повторяемости (10.2) для каждого значения $w_{СТЖ,T}$ соблюдается. Результат записывают с точностью до первого десятичного знака.

10 Точность

10.1 Межлабораторное испытание

Подробная информация о межлабораторных испытаниях для оценки точности метода приведена в приложении А. Значения, полученные в этих испытаниях, применяют только для тех диапазонов СТЖ, которые указаны.

10.2 Повторяемость

Расхождение между двумя независимыми результатами одного испытания, полученными одним и тем же методом на идентичном испытываемом материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором при использовании одного и того же оборудования в короткий промежуток времени, будет не более чем в 5 % случаев превышать предел повторяемости r, приведенный в таблицах 2 и 3 или полученный из них.

10.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя независимыми результатами одного испытания, полученными одним и тем же методом на идентичном испытываемом материале в разных лабораториях разными операторами на различном оборудовании, будет не более чем в 5 % случаев превышать предел воспроизводимости R, приведенный в таблицах 2 и 3 или полученный из них.

Таблица 2 — Предел повторяемости *r* и предел воспроизводимости *R* для протокола измерения 1D

Температура, °С	Предел повторяемости *r*			Предел воспроизводимости *R*		
	Минимальный	Максимальный	Средний	Минимальный	Максимальный	Средний
10	0,30	1,29	0,76	1,82	6,85	4,02
20	0,21	1,47	0,72	1,46	4,87	2,51
25	0,39	0,89	0,55	1,60	5,95	3,11
30	0,24	1,79	0,74	0,35	11,50	3,28
35	0,22	0,68	0,51	0,20	2,77	1,95
40	0,07	0,96	0,48	0,18	1,99	1,10
Среднее	0,24	1,18	0,62	0,94	5,66	2,66

Таблица 3 — Предел повторяемости *r* и предел воспроизводимости *R* для протокола измерения 2D

Температура, °С	Предел повторяемости *r*			Предел воспроизводимости *R*		
	Минимальный	Максимальный	Средний	Минимальный	Максимальный	Средний
20	0,13	1,15	0,71	1,22	4,76	3,40
25	0,30	0,88	0,60	1,68	5,65	3,78
30	0,61	2,71	1,29	3,13	10,95	7,16
35	0,43	2,61	1,57	0,93	10,41	3,48
40	0,00	1,09	0,53	0,17	2,53	1,02
Среднее	0,29	1,69	0,94	1,43	6,86	3,77

Примечание — Подробная информация для жиров, используемых в совместном исследовании, приведена в приложении А. Если только одна испытуемая проба была измерена при заданной температуре, статистические данные не приводят.

11 Протокол испытания

В отчет об испытаниях должна быть включена как минимум следующая информация:

a) вся информация, необходимая для полной идентификации пробы;

b) сведения об используемом ЯМР-спектрометре;

c) используемый метод;

d) используемый протокол измерения;

e) используемая температура измерения;

f) оборудование, используемое для регулирования температуры: водяная баня с алюминиевыми блоками, водяная баня с металлическими держателями или термоблоки;

g) полученные результаты;

h) все подробности, не указанные в этом стандарте или рассматриваемые как необязательные, вместе с подробностями всех побочных обстоятельств, которые могут повлиять на результаты испытания.

Приложение А
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Таблица А.1 — Обзор статистической оценки. Протокол измерения 1D

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	Смесь жиров (шортенинг), гидрогенизированная твердая (B)	Смесь жиров (шортенинг), переэтерифицированная твердая (C)	Пальмоядровый стеарин (D)	Кокосовое масло (E)	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)
Температура плавления	~37 °C	~40 °C	~40 °C	—	—	~45 °C
Йодное число	—	—	—	~7	—	—
Температура измерения	10 °C					
Количество участвующих лабораторий	22	22	22	22	22	22
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	21	22	22	21	22	20
Число результатов испытаний, все лаборатории	42	44	44	42	44	40
Среднее значение	77,74	67,73	77,23	96,48	80,68	57,78
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,23	0,30	0,28	0,11	0,46	0,24
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	0,3	0,4	0,4	0,1	0,6	0,4
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,64	0,83	0,80	0,30	1,29	0,67
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,99	0,93	1,82	0,65	2,45	0,76
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	2,6	1,4	2,4	0,7	3,0	1,3
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	5,58	2,60	5,10	1,82	6,85	2,14
Температура измерения	20 °C					

Продолжение таблицы А.1

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	Смесь жиров (шортенинг), гидрогенизированная твердая (B)	Смесь жиров (шортенинг), переэтерифицированная твердая (C)	Пальмоядровый стеарин (D)	Кокосовое масло (E)	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)
Количество участвующих лабораторий	23	23	23	23	23	23
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	22	21	23	22	23	22
Число результатов испытаний, все лаборатории	44	42	46	44	46	44
Среднее значение	56,49	43,51	54,14	94,58	39,16	35,28
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,25	0,26	0,17	0,08	0,53	0,27
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	0,4	0,6	0,3	0,1	1,3	0,8
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,70	0,72	0,49	0,21	1,47	0,75
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,02	0,69	0,74	0,65	1,74	0,52
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	1,8	1,6	1,4	0,7	4,4	1,5
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	2,87	1,94	2,08	1,83	4,87	1,46
Температура измерения	25 °C					
Количество участвующих лабораторий	20	20	20	20	20	20
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	19	16	16	19	16	17
Число результатов испытаний, все лаборатории	38	32	32	38	32	34
Среднее значение	40,78	29,74	40,62	86,11	1,73	23,76
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,21	0,15	0,14	0,32	0,21	0,14

Продолжение таблицы А.1

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	Смесь жиров (шортенинг), гидрогенизированная твердая (B)	Смесь жиров (шортенинг), переэтерифицированная твердая (C)	Пальмоядровый стеарин (D)	Кокосовое масло (E)	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	0,5	0,5	0,3	0,4	12,3	0,6
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,58	0,42	0,39	0,89	0,59	0,40
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,35	0,69	0,68	2,12	1,26	0,57
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	3,3	2,3	1,7	2,5	72,9	2,4
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	3,78	1,92	1,91	5,95	3,52	1,60
Температура измерения	30 °C					
Количество участвующих лабораторий	23	23	23	23	19	23
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	21	21	21	21	19	21
Число результатов испытаний, все лаборатории	42	42	42	42	38	42
Среднее значение	23,32	19,04	26,49	39,47	0,07	16,21
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,20	0,28	0,21	0,64	0,09	0,17
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	0,8	1,5	0,8	1,6	116,6	1,0
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,55	0,77	0,59	1,79	0,24	0,47
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	0,95	0,56	0,87	4,11	0,13	0,43
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	4,1	2,9	3,3	10,4	169,2	2,6

Продолжение таблицы А.1

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	Смесь жиров (шортенинг), гидрогенизированная твердая (B)	Смесь жиров (шортенинг), переэтерифицированная твердая (C)	Пальмоядровый стеарин (D)	Кокосовое масло (E)	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	2,66	1,56	2,43	11,50	0,35	1,19
Температура измерения	35 °C					
Количество участвующих лабораторий	23	23	23	23	18	23
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	23	23	22	21	16	23
Число результатов испытаний, все лаборатории	46	46	44	42	32	46
Среднее значение	9,49	11,43	15,02	2,77	0,03	11,52
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,19	0,21	0,16	0,20	0,08	0,24
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	2,0	1,8	1,1	7,2	274,0	2,1
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,53	0,58	0,46	0,56	0,22	0,68
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	0,99	0,79	0,97	0,74	0,07	0,61
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	10,4	6,9	6,5	26,6	258,6	5,3
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	2,77	2,20	2,72	2,06	0,20	1,72
Температура измерения	40 °C					
Количество участвующих лабораторий	22	22	22	20	18	22
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	22	22	22	18	15	21

Продолжение таблицы А.1

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	Смесь жиров (шортенинг), гидрогенизированная твердая (B)	Смесь жиров (шортенинг), переэтерифицированная твердая (C)	Пальмоядровый стеарин (D)	Кокосовое масло (E)	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)
Число результатов испытаний, все лаборатории	44	44	44	36	30	42
Среднее значение	1,34	4,16	5,03	0,04	0,03	7,63
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,23	0,19	0,34	0,06	0,03	0,19
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	17,1	4,5	6,8	160,6	96,8	2,5
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,64	0,52	0,96	0,16	0,07	0,53
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	0,48	0,53	0,71	0,06	0,09	0,48
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	36,1	12,8	14,1	174,0	345,7	6,3
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	1,35	1,50	1,99	0,18	0,26	1,34
Температура измерения	45 °C					
Количество участвующих лабораторий						10
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов						10
Число результатов испытаний, все лаборатории						20
Среднее значение						3,88
Стандартное отклонение повторяемости s_r						0,17
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)						4,4
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)						0,47
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R						0,74

Окончание таблицы А.1

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	Смесь жиров (шортенинг), гидрогенизированная твердая (B)	Смесь жиров (шортенинг), переэтерифицированная твердая (C)	Пальмоядровый стеарин (D)	Кокосовое масло (E)	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)						19,2
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)						2,08

Таблица А.2 — Обзор статистической оценки. Протокол измерения 2D

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Температура плавления	~45 °C	—	—	—	—	—
Йодное число	—	—	—	—	—	~34
Температура измерения	10 °C					
Количество участвующих лабораторий	9					
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	8					
Число результатов испытаний, все лаборатории	16					
Среднее значение	54,84					
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,37					
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	0,7					
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	1,04					

Продолжение таблицы А.2

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	2,37					
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	4,3					
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	6,63					
Температура измерения	20 °C					
Количество участвующих лабораторий	9	10	10	10	10	10
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	9	10	10	9	9	9
Число результатов испытаний, все лаборатории	18	20	20	18	18	18
Среднее значение	27,37	77,75	78,09	91,15	71,03	83,18
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,27	0,40	0,41	0,05	0,15	0,24
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	1,0	0,5	0,5	0,1	0,2	0,3
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,75	1,12	1,15	0,13	0,43	0,67
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,20	1,69	1,31	0,44	1,70	0,96
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	4,4	2,2	1,7	0,5	2,4	1,2

Продолжение таблицы А.2

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Предел воспроизводимости R $(2{,}8s_R)$	3,36	4,72	3,67	1,22	4,76	2,69
Температура измерения	25 °C					
Количество участвующих лабораторий	10	10	10	10	10	10
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	9	9	9	8	9	9
Число результатов испытаний, все лаборатории	18	18	18	16	18	18
Среднее значение	24,48	74,69	72,24	89,24	55,58	70,41
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,21	0,27	0,14	0,11	0,25	0,31
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	0,9	0,4	0,2	0,1	0,4	0,4
Предел повторяемости r $(2{,}8s_r)$	0,60	0,76	0,38	0,30	0,69	0,88
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,13	1,57	1,37	0,60	2,02	1,42
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	4,6	2,2	1,9	0,7	3,6	2,0
Предел воспроизводимости R $(2{,}8s_R)$	3,15	4,39	3,84	1,68	5,65	3,97
Температура измерения	30 °C					

Продолжение таблицы А.2

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Количество участвующих лабораторий	10	10	10	10	10	10
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	10	10	9	10	10	10
Число результатов испытаний, все лаборатории	20	20	18	20	20	20
Среднее значение	21,47	48,09	51,52	81,76	31,04	43,73
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,37	0,97	0,39	0,37	0,22	0,45
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	1,7	2,0	0,8	0,5	0,7	1,0
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	1,03	2,71	1,09	1,04	0,61	1,27
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,12	3,16	2,78	1,45	2,93	3,91
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	5,2	6,6	5,4	1,8	9,4	9,0
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	3,13	8,84	7,78	4,05	8,20	10,95
Температура измерения	35 °C					
Количество участвующих лабораторий	10	9	10	10	10	10
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	10	8	10	10	10	10

Продолжение таблицы А.2

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Число результатов испытаний, все лаборатории	20	16	20	20	20	20
Среднее значение	15,20	0,52	1,52	31,69	1,73	4,81
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,28	0,15	0,64	0,93	0,53	0,85
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	1,9	30,0	41,9	2,9	30,5	17,6
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,79	0,43	1,76	2,61	1,48	2,37
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,08	0,33	0,80	3,72	0,57	0,95
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	7,1	64,3	52,8	11,7	32,7	19,8
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	3,01	0,93	2,25	10,41	1,59	2,66
Температура измерения	40 °C					
Количество участвующих лабораторий	9	6	7	7	7	7
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	9	6	7	7	6	5
Число результатов испытаний, все лаборатории	18	12	14	14	12	10
Среднее значение	10,74	0,16	0,32	0,32	0,20	0,04

Продолжение таблицы А.2

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,38	0,12	0,13	0,39	0,12	0,00
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	3,6	77,5	39,5	123,1	59,3	0,0
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	1,07	0,35	0,35	1,09	0,33	0,00
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	0,90	0,25	0,38	0,36	0,24	0,06
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	8,4	154,5	118,8	114,9	120,6	137,6
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	2,53	0,69	1,06	1,02	0,67	0,17
Температура измерения	45 °C					
Количество участвующих лабораторий	5					
Количество лабораторий, оставшихся после исключения выбросов	5					
Число результатов испытаний, все лаборатории	10					
Среднее значение	5,20					
Стандартное отклонение повторяемости s_r	0,35					
Коэффициент вариации повторяемости CV(r)	6,8					
Предел повторяемости r ($2{,}8s_r$)	0,99					

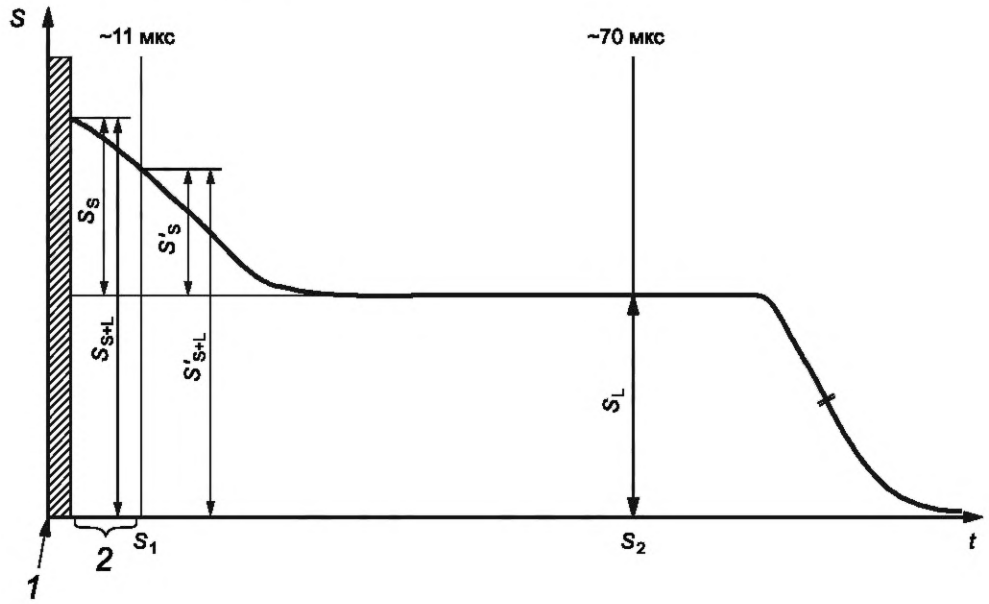
Окончание таблицы А.2

	Смесь пальмового масла/ пальмового стеарина (F)	Масло какао, мягкое Бразильского типа (G)	Масло какао, стандартное Западно-Африканского типа (H)	Масло Иллипе (масло Борнео, масло Тенгкаванг) (I)	Эквивалент масла какао, стандартный тип, $w_{СТЖ,30} \approx$ 35 % — 40 % (J)	Твердая средняя фракция пальмового масла/ эквивалент масла какао (K)
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R	1,23					
Коэффициент вариации воспроизводимости CV(R)	23,7					
Предел воспроизводимости R ($2{,}8s_R$)	3,45					

Приложение В
(справочное)

Теория для прямого метода

Используется короткий радиочастотный импульс, поворачивающий магнитное поле на 90°, т. е. перпендикулярно к преобладающему магнитному полю, которое создается постоянным магнитом. Главным образом вследствие спин-спиновой релаксации сигнал магнитной индукции в детекторе спадает в течение нескольких сотен миллисекунд, как показано на рисунке В.1.



1 — импульс; *2* — «мертвое» время; *S* — сигнал спада намагниченности; S_1 — сигнал спада намагниченности, измеренный при 11 мкс; S_2 — сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс; S_L — сигнал спада намагниченности, соответствующий жидкой фазе через 70 мкс; S_S — сигнал спада намагниченности, соответствующий твердой фазе в нулевой момент времени; S'_S — сигнал спада намагниченности, соответствующий твердой фазе через 11 мкс; S_{S+L} — сигнал спада намагниченности, соответствующий сумме твердой и жидкой фаз в нулевой момент времени; S'_{S+L} — сигнал спада намагниченности, соответствующий сумме твердой и жидкой фаз через 11 мкс; *t* — время

Рисунок В.1 — Спад сигнала намагниченности для образца жира после воздействия единичного 90°-ного радиочастотного импульса

Спад сигнала от протонов твердой фазы является быстрым, происходит за десятки микросекунд, тогда как спад сигнала от протонов жидкой фазы происходит гораздо медленнее, от десятков до сотен миллисекунд. На практике при использовании коммерческих настольных измерительных приборов сигнал жидкой фазы ослабевает в пределах нескольких миллисекунд. С помощью подходящих электронных устройств можно измерять суммарные сигналы твердой и жидкой фаз и отдельно сигналы жидкой фазы и таким образом определять СТЖ. Однако, как показано на рисунке В.1, у прибора после импульса существует «мертвое» время, когда никакие измерения не могут быть выполнены. Таким образом, суммарный сигнал S_{S+L} не может быть измерен, а может только S'_{S+L} через 11 мкс. ЯМР-спектрометр регистрирует два сигнала, S_1 и S_2, при 11 мкс и 70 мкс, соответствующие S'_{S+L} и S_L.

Для прямого метода применяется линейная экстраполяция от S'_{S+L} при 11 мкс к S_{S+L} в нулевой момент времени, так что:

$$S_S = f \cdot S'_S, \tag{В.1}$$

где f — коэффициент экстраполяции, определяемый эмпирически.

Поскольку

$$S_{S+L} = S_S + S_L, \tag{В.2}$$

тогда

$$S_S = f \cdot (S'_{S+L} - S_L), \tag{B.3}$$

получаем

$$w_{СТЖ,T} = \frac{f \cdot (S'_{S+L} - S_L)}{f \cdot (S'_{S+L} - S_L) + S_L} \cdot 100, \tag{B.4}$$

что является другим выражением уравнения (3).

Прямой метод дает только приблизительное значение СТЖ, потому что:

a) линейная экстраполяция в основном не выполняется для нелинейного спада кривой;

b) значение f зависит от подвижности молекул, т. е. температуры, способа упаковки протонов (другими словами, полиморфизма) и размера кристаллов — значения, которые дает типичный спектрометр, см. в таблице B.1;

c) значение f изменяется в зависимости от температуры по мере увеличения содержания жидкой фазы.

Таблица B.1 — Значения f соответственно полиморфизму

Полиморфизм	Диапазон значений для коэффициента f
A	От 1,10 до 1,30
β′	От 1,40 до 1,50
β	От 1,60 до 2,00

Тем не менее прямой метод часто предпочитают использовать на практике из-за его хорошей воспроизводимости и относительной простоты калибровки. Поскольку многие жиры для практического использования существуют главным образом как β′-полиморфные формы, значение f в диапазоне от 1,40 до 1,45 обычно применяется для всех температур и задается при калибровке с использованием образцов «полимер в масле».

Приложение С
(справочное)

Дополнительные протоколы измерения

Таблица С.1

Протокол измерения		Область применения	Инструментальные требования	Первое время при температуре 0 °С, мин	Темперирование		Второе время при температуре 0 °С	Условия измерения	
№	Название				Время, мин	Температура, °С		Тип	Время, мин
3D	Медленная кристаллизация	Молочный жир, его фракции и смеси, содержащие преимущественно молочный жир; животные жиры и их фракции, смеси, содержащие в основном животный жир; другие медленно кристаллизующиеся жиры	f = 1,40–1,45; время повтора[a] t_{rep} = 2 с; число импульсов[b] n_p = 3	—	—		(16 ± 0,5) ч	Параллельное	(30 ± 2)
4D	Показатель твердого жира по AOCS[c]	Жиры и смеси (включающие главным образом растительные жиры, гидрогенизированные и/или переэтерифицированные), кристаллизующиеся в β′-полиморфной форме и используемые для производства маргаринов, спредов, шортенингов (смесь жиров) и для других пищевых продуктов	f = 1,40–1,45; время повтора[a] t_{rep} = 2 с; число импульсов[b] n_p = 3	(15 ± 1)[d]	(30 ± 1)	26,7	(15 ± 1) мин	Последовательное или параллельное только при температуре 10,0 °С, 21,1 °С, 26,7 °С, 33,3 °С и 37,8 °С	(45 ± 2)

Окончание таблицы С.1

Протокол измерения		Область применения	Инструментальные требования	Первое время при температуре 0 °С, мин	Темперирование		Второе время при температуре 0 °С	Условия измерения	
№	Название				Время, мин	Температура, °С		Тип	Время, мин
5	Быстрый	Как для 1D, но когда требуется более быстрый метод для получения результатов	f = 1,40—1,45; время повтора[a] t_{rep} =2 с; число импульсов[b] n_p = 3	—	—		(30 ± 1) мин	Параллельное	(15 ± 1)
6	Сверхбыстрый	Как для 1D, но когда требуется очень быстрый метод для получения результатов	f = 1,40—1,45; время повтора[a] t_{rep} = 2 с; число импульсов[b] n_p = 3	—	—		Заменить 1 мин в жидком азоте[e]	Параллельное	(30 ± 1)

[a] Требуется 6 с для жиров в β′-полиморфной форме.

[b] Данные, собранные от каждого импульса, усредняются прибором. Предпочтительно использовать три импульса, но некоторые устаревшие приборы могут быть установлены только на один или четыре (1^2 или 2^2) импульса, и в этом случае используют четыре импульса.

[c] После темперирования применяется в дилатометрическом методе AOCS для измерения СТЖ, так называемый показатель твердого жира (метод AOCS Cd 10-57) и используется, когда требуется наилучшая корреляция между СТЖ и индексом твердого жира (ИТЖ).

[d] Перед первой кристаллизацией при температуре 0 °С выдерживают при температуре 26,7 °С в течение (15 ± 1) мин.

[e] **ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Жидкий азот является потенциально опасным материалом, если используется неправильно, с опасностью серьезного обморожения. Следуйте инструкциям поставщика для безопасного использования.**

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
ISO 661	IDT	ГОСТ ISO 661—2016 «Жиры и масла животные и растительные. Приготовление пробы для испытания»
ISO 8292-2	NEQ	ГОСТ 31757—2012 «Масла растительные, жиры животные и продукты их переработки. Определение содержания твердого жира методом импульсного ядерно-магнитного резонанса»

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- IDT — идентичный стандарт;
- NEQ — неэквивалентный стандарт.

Библиография

[1] ISO 5555 Animal and vegetable fats and oils — Sampling
(Жиры и масла животные и растительные. Отбор проб)

[2] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions
[Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения]

[3] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
[Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения]

[4] GRIBNAU M.C.M. Determination of solid/liquid ratios of fats and oils by low-resolution pulsed NMR. Trends Food Sci. Technol. 1992, 3, p. 186—190

[5] SHUKLA V.K.S. Studies on the crystallization behaviour of the cocoa butter equivalents by pulsed nuclear magnetic resonance — Part I: Fette Seifen Anstrichmittel, 1983, 85, p. 467—471

[6] TIMMS R.E. Chapter 4, Section A. In: Confectionery fats handbook, p. 63—78. Oily Press, Bridgwater, 2003

[7] VAN DUYNHOVEN J., DUBOURG I., G-J GOUDAPPEL G.-J., ROIJERS E. Determination of MG and TG phase composition by time-domain NMR. J Am. Oil Chem. Soc. 2002, 79, p. 383—388

[8] WADDINGTON D. Some applications of wide-line NMR in the oils and fats industry. In: HAMILTON R.J., BHATI A., editors. Fats and oils: Chemistry and technology, p. 25—45. Applied Science Publishers, London, 1980

[9] AOCS method Cd 10-57, Solid fat index

УДК 665.335.4.001.4:006.354 МКС 67.200.10 IDT

Ключевые слова: масла растительные, жиры животные, измерение, твердый жир, метод импульсного ядерного магнитного резонанса, ЯМР, прямой метод

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Сдано в набор 17.06.2024. Подписано в печать 28.06.2024. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 4,18. Уч.-изд. л. 3,34.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации» для комплектования Федерального информационного фонда стандартов, 117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru