НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Жиры и масла животные и растительные

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ЖИРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Часть 1. Прямой метод

СТ РК ISO 8292-1-2012

(ISO 8292-1:2008 Animal and vegetable fats and oils. Determination of solid fat content by pulsed NMR. Part 1: Direct method, IDT)

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета технического регулирования и метрологии и техническим комитетом по стандартизации № 72 «Нанотехнологии»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от «15» августа 2012 года № 396 - од

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

Международный стандарт ISO 8292-1 разработан Техническим Комитетом ISO/TC 34, Пищевые продукты, Подкомитетом SC 11, Животные и растительные жиры и масла.

Перевод с английского (en).

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2018 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений - в ежемесячных информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Термины и определения	2
4	Обозначения и сокращенные термины	3
5	Сущность метода	3
6	Оборудование	4
7	Отбор проб	7
8	Процедура	7
9	Выражение результатов	14
10	Прецизионность	14
11	Протокол испытания	15
	Приложение А (информационное) Результаты межлабораторных испытаний	17
	Приложение В (информационное) Теория для прямого метода	30
	Приложение С (информационное) Дополнительные протоколы измерения	33
	Библиография	36
	Приложение Д.А (информационное) Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам	37

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Жиры и масла животные и растительные ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТВЕРДОГО ЖИРА МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА Часть 1. Прямой метод

Дата введения 2013-07-01

1 Область применения

Настоящая часть стандарта устанавливает прямой метод для определения содержания твердого жира в животных и растительных жирах (которые далее обозначаются как "жиры") с использованием спектроскопии импульсного ядерного магнитного резонанса (NMR) с низким разрешением.

Устанавливают две альтернативные термические предварительные обработки: одна для жиров общего назначения, которые не проявляют заметного полиморфизма и стабилизируют главным образом в β'-полиморфе; и вторая для жиров, аналогичных кокосовому маслу какао, которые проявляют заметный полиморфизм и стабилизируют в β-полиморфе. Дополнительные термические предварительные обработки, которые больше соответствуют для конкретных целей, приведены в информационном приложении.

ПРИМЕЧАНИЕ Косвенный метод установлен в ISO 8292-2.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств, других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ISO 661*, Animal and vegetable fats and oils. Preparation of test sample (Жиры и масла животные и растительные. Подготовка 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 твердых жиров методом

*применяется в соответствии с СТ РК 1.9

импульсного магнитного резонанса. Часть 2: Косвенный метод)

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Указатель нормативных документов по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 Содержание твердого жира (solid fat content), SFC: Отношение числа протонов в твердой фазе к числу протонов в твердой и жидкой фазах при определенной температуре, выраженное в процентах

ПРИМЕЧАНИЕ SFC, выраженное на этой основе, считают численно эквивалентным процентной массовой доли жира в твердом состоянии. Не делают поправку на различные плотности протонов в твердой и жидкой фазах, потому что необходимо точное знание состава твердой и жидкой фаз смесей жиров при каждой температуре. Независимо от любых систематических погрешностей это означает, что результаты для SFC, полученные этим методом, на 0,5 % до 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 равно $100 - W_{SFC}$, где W_{SFC}, содержание твердого жира.

3.3 Темперирование (tempering): Термическая обработка жира после кристаллизации и до наступления равновесия при температуре измерения, которая состоит из выдерживания жира при заданной температуре в течение определенного времени для преобразования жира в требуемый полиморф и/или достижения требуемого фазового равновесия достигнуто и/или 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 в состоянии зарегистрировать сигнал затухания

ПРИМЕЧАНИЕ Мертвое время обычно меньше 10 мкс после импульса.

3.7 Протокол измерения (measurement protocol): Полное описание определения содержания твердого жира, устанавливающее применение, инструментальные параметры, метод, темперирование и какое измерение проводилось, то есть последовательное или параллельное

ПРИМЕЧАНИЕ Протоколы измерений приведены в Таблице 1 и Приложении С.

4 Обозначение и сокращенные термины

F	коэффициент преобразования (экстраполяции) для корректировки сигнала NMR, регистрируемого при 11 мкс, относительно сигнала начала отсчета
n_p	количество импульсов
S_1	сигнал спада намагниченности, измеренный при 11 мкс
S_2	сигнал спада намагниченности, измеренный при 70 мкс
SFC	содержание твердого жира
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
$W_{SFC,i}$	“истинное” SFC (измеренное согласно ISO 8292-2)
$W_{SFC,T}$	SFC при температуре измерения, T

5 Сущность метода

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

После достижения электромагнитного равновесия в статическом магнитном поле NMR спектрометра и воздействия 90-го радиочастотного импульса сигналы затухания намагниченности от протонов твердой и жидкой фаз регистрируют через 11 мкс и 70 мкс (или при интервалах, рекомендованных изготовителем спектрометра, см. 6.1). Затем вычисляют SFC.

Измерения необходимо проводить последовательно или параллельно. При проведении последовательных измерений одну пробирку заполняют от каждой испытательной пробы. После темперирования, согласно требованиям, и выдерживания при температуре 0 °С, пробирку помещают для измерения при первой температуре, выдерживают в течение заданного времени, измеряют SFC и затем перемещают для измерения при второй температуре и т.д. Таким образом, требуется только одна пробирка для всех

испытательных проб, независимо от числа измерения при заданных температурах. Однако SFC, регистрируемые при данной температуре измерения, зависят от предшествующих температур измерения и временных интервалов.

При проведении параллельных измерений заполняют столько пробирок от каждой испытательной пробы, сколько задано температур измерения. После требуемого 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 SFC.

Для параллельного измерения требуется больше пробирок, чем для последовательного, каждое определение $W_{SFC,T}$ 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; 20; 30 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, низкое разрешение

Спектрометр NMR должен иметь:

a) магнит с достаточно однородным полем, обеспечивающим полупериод намагниченности стандартного образца жидкого жира не менее 1 000 мкс;

b) сумму мертвого времени и ширины импульса до 10 мкс;

c) автоматическое измерительное устройство, действующие сразу же, как только вставлены измерительные пробирки (см. 6.2.1);

d) регулируемое время повтора измерения;

e) измерительную ячейку/головку размером 10 мм для измерительных пробирок с регулированием температуры при 40 °С.

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

Необходимо, 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 NMR спектрометра.

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

ПРИМЕЧАНИЕ Калибровочные образцы "полимер-в-масле" с известными чувствительностями, дающие коэффициент f в диапазоне от 1,4 до 1,45, подходящие для прибора и для использования с не стабилизирующими прямыми и другими протоколами (см. Таблицу 1 и Приложение С), поставляются изготовителем прибора в стандартных измерительных пробирках. Подходящими являются образцы, дающие массовые доли SFC 0 %, приблизительно 30 % и 70 %. Эти значения не зависят от температуры. Калибровочные пробирки подлежат повторной калибровке с интервалами, установленными поставщиком.

6.3 Оборудование для поддержания температуры

6.3.1 Общее положение

Термостатированные блоки (см. 6.3.3) имеют преимущество (см. 6.3.2) перед водяными банями, в том, что при их применении пробирки никогда не будут контактировать с водой. На практике, как, например, с алюминиевыми блоками в водяных банях, пробиркам необходимо времени для достижения установленной температуры. Теплопередачу улучшают, продувая пробирки сухим газом. Блоки труднее поддаются точному регулированию, чем водяные бани, электронные регуляторы обеспечивают требуемую точность.

6.3.2 Водяные бани

Бани необходимы при температурах (0 ± 0,1) °С, (60 ± 0,1) °С и при температурах измерения и темперирования, с точностью до ± 0,1°С , требуемых согласно выбранному протоколу измерения. Бани при температуре измерения 60 °С и при температуре темперирования необходимо заменить термостатированными блоками (см. 6.3.3).

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

Металлические штативы предпочтительнее алюминиевых блоков, измеряют большое количество испытательных проб с высоким SFC или когда используют ускоренное измерение. При использовании алюминиевых блоков следует запаздывание во времени после помещения пробирки, прежде чем жир в пробирке достигнет установленной температуры водяной бани. Преимущество блоков состоит в том, что пробирки остаются сухими и их не нужно вытирать бумажной салфеткой перед помещением в спектрометр. Из-за разбрызгивания или конденсации пробирки всегда становятся влажными, поэтому необходима сушка (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 гранью должно быть 10 мм. Расстояние между осями двух смежных отверстий должно быть не меньше 17 мм (между центрами).

6.3.2.2 Металлические штативы, без боковой стенки, с отверстиями диаметром от 11 мм до 15 мм; расстояние между осями двух смежных отверстий должно быть не менее 20 мм (между центрами).

6.3.3 Термостатированные блоки, с отверстиями

Необходимо поддерживать при установленной температуре в пределах ± 0,1 °С блоки с электронным регулированием. Эти блоки следует использовать вместо водяных бань (кроме бани при температуре 0 °С (см. 6.3.2) из-за требования большого охлаждения). Диаметр отверстий должен быть (10,35 ± 0,1) мм.

Блоки особенно полезны при температурах 35 °С или больше, когда охлаждение не требуется (при комнатной температуры ниже 22 °С) и когда регулирование температуры меньше критической по причине низких абсолютных уровней твердого жира.

6.4 Термостат, с вентилятором

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

Так как цель состоит в том, чтобы при температуре 80 °С испытательный образец был расплавлен, температура должна быть на 20 °С выше температуры плавления жира. Если это не так, тогда температура в термостате должна быть соответственно повышена, и этот факт записывается в отчете об испытании (Раздел 11). Необходимость в этом бывает редкой, так как рассматриваемые жиры содержат большие количества длинноцепных насыщенных жирных кислот, например, полностью гидрогенизированные растительные масла.

Хотя водяную баню (см. 6.3.2) или термостатированный блок (см. 6.3.3) можно использовать для температуры 80 °С, предпочтительнее будет термостат. Так как в блоке или в бане при заполнении пробирок, жир будет контактировать с боковыми стенками при температуре выше температуры погружения. Термостат обеспечит полное расплавление всего жира в пробирке, так что не остается никаких затравочных кристаллов с неизвестной тепловой предысторией, которые могли бы вызвать кристаллизацию в расплавленном жире, когда он будет перемещен в условия при температуре 0 °С. Термостат, обеспечит надежные и воспроизводимые результаты.

6.5 Таймер

Необходимо использовать аналоговые часы с большой секундной стрелкой и цифровые часы, с ценой деления 1 с.

7 Отбор проб

В лабораторию следует отправлять отобранную пробу. Она не должна быть повреждена или изменена во время транспортировки или хранения.

Отбор проб не является частью метода, установленного в этой части настоящего стандарта. Рекомендованный метод отбора проб по [1].

8 Процедура

8.1 Протокол измерения и проба для испытания

Необходимо выбирать нужный протокол из Таблицы 1 согласно типу пробы и другим требованиям. Для некоторых типов или применений жиров протоколы, приведенные в Таблице 1, не подходят. Необходимо использовать протоколы измерения, представленные в Приложении С.

Пробу для испытаний готовят в соответствии с ISO 661.

Таблица 1 - Протоколы измерения

Протокол измерения		Область применения	Инструментальные требования	Первое время при 0 °С мин	Темперирование		Второе время при 0 °С мин	Режимы измерения	
№	Название				Время ч	Темп. °С		Тип	Время мин
1D	Нестабилизирующий прямой	Жиры и смеси (содержащие преимущественно растительные жиры, гидрогенизированные и/или перэстерифицированные), кристаллизующиеся в β'-полиморфе и используемые для маргаринов, спредов, кулинарных жиров и других пищевых продуктов	f = 1,4 до 1,45; время повтора a, t_{rep} = 2 с; число импульсов b, n_p = 3	—	—		(60 ± 2)	Параллельное	(30 ± 1)
2D	B – стабилизирующий прямой	Масло какао, эквиваленты масла какао и аналогичные жиры, содержащие большие количества 2-олео-ди-насыщенных триацилглицеринов и кристаллизующиеся в β-полиморфе	f = 1,6 до 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 Требуется 6 с для жиров в β-полиморфной форме.

b Значения для импульсов усредняются прибором. Предпочтительно использовать три импульса, но некоторые старые приборы могут быть установлены или 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 SFC во время измерения.

8.2 Термостат, водяные бани и термостатированные блоки

Необходимо установить оборудование, на требуемые температуры, согласно протоколу.

8.3 Определение коэффициента преобразования (где необходимо)

Необходимо, из-за мертвого времени прибора, первое измерение делать после того, как сигнал от твердой фазы значительно снизится. В коэффициент преобразования вводится приближенная поправка на этот эффект.

Хотя калибровочные пробирки, содержащие стандартные образцы «полимер-в-масле», дают воспроизводимый, но только приближенный коэффициент преобразования для обычных β'- полиморфных жиров общего назначения, усредненный в требуемом температурном диапазоне, они не дают точного коэффициента для β-полиморфных жиров, таких как масло какао. Для этих жиров или для любых других жиров или смесей жиров, для которых полиморфизм не известен, для избежания значительных систематических погрешностей необходимо определить коэффициент преобразования с большей точностью.

Для рассматриваемых жиров или смесей жиров следует определять SFC согласно обеим частям стандарта, ISO 8289-2, т.е. использовать для измерения стандартного образца жидкого масла, и настоящий стандарт. SFC, определенное настоящим стандартом, регистрируют и записывают как S_1 и S_2 для этого измерения. (Для этого следует обращаться к справочному руководству по спектрометру.)

Для каждого испытательной пробы вычисляют "истинное" SFC, $w_{SFC,i}$, по ISO 8292-2.

Для каждого испытательного образца определяют экстраполяционный коэффициент, *f*, требуемый, чтобы установить равенство для косвенного и прямого определений SFC, и выраженный по Формуле (1):

$$f = \frac{w_{SFC,i} \times S_2}{(100 - w_{SFC,i}) \times (S_1 - S_2)} \qquad (1)$$

где

$W_{SFC,i}$ - "истинное" SFC;

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 прямой метод игнорирует. Определяют среднее, которое дает наилучшие результаты. Необходимо усреднять результаты в диапазоне температур от 20 °C до 30 °C, так как здесь твердая фаза, по всей вероятности, наиболее близка к 50 % массовой доли, где разница коэффициентов наиболее существенна. Для масла какао и аналогичных жиров, которые кристаллизуются в β-полиморфе, этот коэффициент

находится в диапазоне от 1,6 до1,7.

Для определения SFC коэффициента для смесей β-полиморфных жиров (масло какао), для β'-полиморфных жиров (молочный жир или фракции пальмового масла), используют ISO 8292-2.

Результаты полученные с использованием некорректного коэффициента, рассчитывают по Формуле (2):

$$w_{SFC}^{corr} = \frac{w_{SFC}^{err} f^{corr}}{f^{err}(100 - w_{SFC}^{err}) + w_{SFC}^{err} f^{corr}} r100 \qquad (2)$$

где, подстрочные индексы "err" и "corr" относятся к значениям с погрешностью и к скорректированным значениям соответственно. Например, если значение w_{SFC},30 для испытательной пробы масла какао было измерено как массовая доля 49,0 % с использованием f = 1,41 (т.е. w_{SFC}^{err}= 49,0), но известно, что корректное значение для прибора f = 1,64, тогда по Формуле (2) w_{SFC}^{corr} = 52,8 %.

Коэффициент f зависит от прибора, вследствие чего значение f варьируется между приборами на разных участках. Поэтому при заключении коммерческих контрактов следует обмениваться стандартными образцами для согласования содержания твердых жиров и использования подходящего f. Например, для прокола измерения 2D целесообразен обмен стандартными образцами масла какао для точного определения f.

8.4 Спектрометр NMR

8.4.1 Калибровка

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

8.4.2 Инструментальные требования

Устанавливают режим 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 и записывают SFC;

b) повторяют измерения;

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

Если какое-либо SFC отклоняется, тогда f изменяют и проверку повторяют, до тех пор пока отклонение трех калибровочных пробирок будет

не более 0,3 %. Или же может возникнуть необходимость в повторной калибровке спектрометра (см. 8.4.1).

8.5 Заполнение измерительных пробирок

Заполняют пробирки 2-мя мл жира на глубину от 30 мм до 50 мм или согласно указаниям изготовителя прибора. Закрывают пробкой и помещают в штатив, который поддерживает пробирки вертикально. Необходимо использовать металлические штативы (см. 6.3.2.2), на которые удобно и рационально ставить наполненные пробирки. Тогда испытательные образцы легко перемещать в термостат и водяные бани без дальнейших переносов и манипуляций.

Для параллельных измерений наполняют по одной измерительной пробирке от каждой испытательной пробы для каждой температуры измерения; для последовательных измерений, наполняют одну измерительную пробирку последовательно от всех испытательных проб.

8.6 Исключение тепловой предыстории

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

8.7 Уравновешивание при начальной температуре

Переносят все пробирки в водяную баню (см. 6.3.2) или термостатированные блоки (см. 6.3.3) при температуре 60 °С. Выдерживают как минимум 15 мин. Время выдерживания может быть больше, чем это, но не должно быть короче, так как иначе не будет достигнуто полное равновесие.

8.8 Кристаллизация и темперирование

Начиная с этой стадии, все временные интервалы необходимо поддерживать с допусками, установленными здесь или в протоколе измерения.

Если требуют в выбранном протоколе измерения, перенос пробирки в баню при температуре 0 °С. Необходимо оставить в бане при температуре 0 °С на период, установленный в столбце “Первое время при 0 °С” Таблицы 1 или в Приложении С.

Если требуют в выбранном протоколе измерения, перенос пробирки в баню для темперирования, установленную на заданную температуру. Необходимо оставить в бане на установленный период времени.

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин или (2,0 ± 0,5) мин следует перенести пробирку в баню при температуре 0 °С (или жидкий азот согласно протоколу сверхбыстрого измерения). Необходимо оставить в этой бане на период, установленный в столбце “Первое время при 0 °С” Таблицы 1 или в

Приложении С. См. 8.9 для выбора интервала.

8.9 Измерение SFC (содержание твердого жира)

В большинстве случаев, указанных 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 является подходящим, как в протоколе измерения 4D (см. Приложение С), когда требуется наилучшая сопоставимость с предыдущими, дилатометрическими, методами определения твердого жира.

8.9.1 Параллельное измерение

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин или (2,0 ± 0,5) мин следует перенести пробирки с каждым испытательным образцом в каждую из водяных бань (см. 6.3.2) или в каждый из термостатированных блоков (см. 6.3.3) при установленных температурах измерения. Количество пробирок, переносимых с интервалами 1 мин или 2 мин, будет таким же, как число температур измерения. Выбор временного интервала будет зависеть от количества пробирок/температур измерения, квалификации оператора и размещения аппаратуры.

ПРИМЕЧАНИЕ Опыт показывает, что можно переносить пробирку из бани или блока в спектрометр и проводить измерение за 15 с. Следовательно, шесть пробирок/температур измерения могут быть обработаны за 2 мин.

Спустя заданное в протоколе измерения время, пробирки точно в такой же последовательности, в какой они были помещены в бани или блоки для температур измерения, переносят в спектрометр с такими же интервалами (1,0 ± 0,5) мин или (2,0 ± 0,5) мин. Перед помещением в измерительную ячейку каждую пробирку вытирают бумажной салфеткой для удаления остатков воды. Регистрируют нулевое показание, если испытательный образец полностью прозрачен.

8.9.2 Последовательное измерение

С интервалами (1,0 ± 0,5) мин следует перенести пробирку, содержащую испытательный образец, в водяную баню (см. 6.3.2) или термостатированный блок (см. 6.3.3), поддерживающие первую (самую низкую) температуру измерения.

Спустя заданное в протоколе измерения время, пробирки точно в такой же последовательности, в какой они были помещены в бани или блоки для заданных температур измерения, переносят в спектрометр. Перед помещением в измерительную ячейку каждую пробирку быстро вытирают бумажной салфеткой для удаления остатков воды. Регистрируют SFC.

Переносят пробирки, содержащие каждый испытательный образец, в следующую баню или следующий термостатированный блок, установленные

на вторую (следующую самую низкую температуру) с интервалами (1,0 ± 0,5) мин.

Повторяют процедуры из второго абзаца, пока все пробирки не будут измерены.

Если NMR спектрометр не оборудован компьютером или другим автоматическим вычислительным устройством, тогда сигналы регистрируют вручную и вычисляют SFC по Формуле (3) (см. Раздел 9).

ПРИМЕЧАНИЕ Для надежных и воспроизводимых результатов необходимо придерживаться установленных временных интервалов и допусков. Это следует выполнить с помощью таймера (6.5), предпочтительно аналоговых часов с большой секундной стрелкой, перемещая пробирки, когда часы указывают на соответствующее время. Альтернативно, если используют цифровые часы, удобно в начале устанавливать их на 0:00 или 12:00.

8.10 Количество определений

Необходимо проводит одно определение на каждом из двух испытательных образцов в отдельных пробирках, взятых из одной и той же испытательной пробы.

8.11 Очистка измерительных пробирок

Для заполнения испытательными образцами измерительные пробирки должны быть чистыми, сухими и не иметь остатков жира от предыдущих измерений. Из-за узкого диаметра пробирок часто возникают трудности при их очистке. Необходимо для очистки использовать растворители или узкие кисточки. Пробирки следует очищать в лабораторном автоматическом промывочном устройстве или в обычной бытовой посудомоечной машине. Однако чтобы очистка была эффективной, необходимо обеспечить, чтобы большая часть жира была удалена из пробирок и чтобы пробирки поддерживались вертикально в промывочном устройстве. Это может быть достигнуто следующим образом.

Необходимо использовать лабораторное промывочное устройство, оснащенное специальными опорными “пальцами”, которые следует вставить в пробирку и инжектировать внутрь горячий моечный раствор.

Или использовать моечное устройство без специальных “пальцев”, устанавливая пробирки в штатив с проволочной сеткой, размер ячеек которой соответствует для удерживания пробирок. Штатив следует оснастить крышкой для сетки, чтобы удержать пробирки, когда штатив переворачивают. Преимущество такого штатива в том, что в конце эксперимента использованные пробирки можно поставить непосредственно вверх дном в штатив и затем заполненный штатив поместить в термостат при температуре 80 °C на некоторое время, чтобы жир расплавился и вытек. Штатив, все еще перевернутый, необходимо перенести в моечное устройство. После промывки и сушки штатив с пробирками следует использовать как обычный держатель или пробирки удаляют и хранят готовыми для

повторного использования.

9 Выражение результатов

Если NMR спектрометр не оборудован компьютером или другим автоматическим вычислительным устройством для считывания результатов, то используют сигналы, зарегистрированные вручную, и вычисляют SFC при заданной температуре, $W_{SFC,T}$, как процентную массовую долю по Формуле (3):

$$w_{SFT,T} = \frac{f(S_1 - S_2)}{f(S_1 - S_2) + S_2} r100, \qquad (3)$$

где, f - коэффициент преобразования (экстраполяции), чтобы скорректировать NMR сигнал, наблюдаемый при 11 мкс относительно сигнала 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 детального представления теории.

Результаты, необходимо выразить, как арифметическое среднее для двух определений (8.10), при условии что требование повторяемости (10.2) для каждого значения $W_{SFC,T}$ удовлетворено. Результат записывают до одного десятичного знака.

10 Прецизионность

10.1 Межлабораторное испытание

Детали межлабораторных испытаний для оценки прецизионности метода приведены в Приложении А.

Значения, полученные в этих испытаниях, применяют только для тех диапазонов SFC, которые указаны здесь.

10.2 Повторяемость

Абсолютная разность между двумя независимыми результатами единичных испытаний, 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 выведенный из них.

10.3 Воспроизводимость

Абсолютная разность двух независимых результатов единичных испытаний, полученных 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

выведенный из них.

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

Температура	Предел повторяемости, *r*			Предел воспроизводимости, *R*		
°C	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	Предел повторяемости, *r*			Предел воспроизводимости, *R*		
°C	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 Данные для жиров, применяемых в совместном исследовании, приведены в Таблице А.

Статистические данные не приводят, когда измеряют одну испытательную пробу при заданной температуре.

11 Протокол испытания

В отчет об испытаниях должна быть включена следующая информация:

a) вся информация, необходимая для полной идентификации пробы;

b) описание используемого NMR спектрометра;

c) используемый метод со ссылкой на эту часть ISO 8292;

d) используемый протокол измерения;

e) используемая температура измерения;

f) оборудование, используемое для регулирования температуры: водяная баня с алюминиевыми блоками, водяная баня с металлическими штативами или термостатированные блоки;

g) полученные результаты;

h) все рабочие детали, не установленные в этой части ISO 8292 или рассматриваемые как необязательные, вместе с подробностями любых инцидентов, которые могли повлиять на результаты.

Приложение А
(информационное)

Результаты межлабораторных испытаний

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

	Гидрогенизированное соевое масло (A)	**Смесь кулинарных жиров, гидрогенизированное твердое сырье (B)**	**Смесь кулинарных жиров, перэстерифицированное твердое сырье (C)**	**Стеарин из пальмового косточкового масла (D)**	**Кокосовое масло (E)**	**Смесь пальмового масла/пальмового стеарина (F)**
1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
Промежуточная тока плавления	~37 °C	~40 °C	~40 °C	—	—	~45 °C
Йодное число	—	—	—	~7	—	—
Температура определения	10 °C					
Число участвующих лабораторий	22	22	22	22	22	22
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	21	22	22	21	22	20
Число результатов испытаний, все лаборатории	42	44	44	42	44	40
Среднее	77,74	67,73	77,23	96,48	80,68	57,78
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2{,}8sr$	0,64	0,83	0,80	0,30	1,29	0,67

Продолжение Таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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, $R = 2,8sR$	5,58	2,60	5,10	1,82	6,85	2,14
Температура определения	20 °C					
Число участвующих лабораторий	23	23	23	23	23	23
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	22	21	23	22	23	22
Число результатов испытаний, все лаборатории	44	42	46	44	46	44
Среднее	56,49	43,51	54,14	94,58	39,16	35,28
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2,8sr$	0,70	0,72	0,49	0,21	1,47	0,75
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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

Продолжение Таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7
Предел воспроизводимости, $R = 2,8sR$	2,87	1,94	2,08	1,83	4,87	1,46
Температура определения	25 °С					
Число участвующих лабораторий	20	20	20	20	20	20
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	19	16	16	19	16	17
Число результатов испытаний, все лаборатории	38	32	32	38	32	34
Среднее	40,78	29,74	40,62	86,11	1,73	23,76
Стандартное отклонение повторяемости, sr	0,21	0,15	0,14	0,32	0,21	0,14
Коэффициент вариации повторяемости, CV(r)	0,5	0,5	0,3	0,4	12,3	0,6
Предел повторяемости, $r = 2,8sr$	0,58	0,42	0,39	0,89	0,59	0,40
Стандартное отклонение воспроизводимости, sR	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, $R = 2,8sR$	3,78	1,92	1,91	5,95	3,52	1,60
Температура определения	30 °С					

Продолжение Таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7
Число участвующих лабораторий	23	23	23	23	19	23
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	21	21	21	21	19	21
Число результатов испытаний, все лаборатории	42	42	42	42	38	42
Среднее	23,32	19,04	26,49	39,47	0,07	16,21
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2{,}8sr$	0,55	0,77	0,59	1,79	0,24	0,47
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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
Предел воспроизводимости, $R = 2{,}8sR$	2,66	1,56	2,43	11,50	0,35	1,19
Определение температуры	35 °C					
Число участвующих лабораторий	23	23	23	23	18	23
Число оставшихся лабораторий после	23	23	22	21	16	23

Продолжение Таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7
исключения выбросов						
Число результатов испытаний, все лаборатории	46	46	44	42	32	46
Среднее	9,49	11,43	15,02	2,77	0,03	11,52
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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
Поредел повторяемости, $r = 2{,}8sr$	0,53	0,58	0,46	0,56	0,22	0,68
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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, $R = 2{,}8sR$	2,77	2,20	2,72	2,06	0,20	1,72
Определение температуры	40 °C					
Число участвующих лабораторий	22	22	22	20	18	22
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	22	22	22	18	15	21
Число результатов испытаний, все лаборатории	44	44	44	36	30	42
Среднее	1,34	4,16	5,03	0,04	0,03	7,63

Продолжение Таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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
Поредел повторяемости, $r = 2,8sr$	0,64	0,52	0,96	0,16	0,07	0,53
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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, $R = 2,8sR$	1,35	1,50	1,99	0,18	0,26	1,34
Определение температуры	45 °C					
Число участвующих лабораторий						10
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов						10
Число результатов испытаний, все лаборатории						20
Среднее						3,88
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*						0,17
Коэффициент вариации						4,4

Продолжение Таблицы А.1

1	2	3	4	5	6	7
повторяемости, CV(r)						
Поредел повторяемости, $r = 2,8sr$						0,47
Стандартное отклонение воспроизводимости, sR						0,74
Коэффициент вариации воспроизводимости, CV(R)						19,2
Предел воспроизводимости, $R = 2,8sR$						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 (жир Борнео, сало Тенгкавang) (I)**	**Эквивалент масла какао, стандартный тип, *w*SFC,30 ≈ 35 % до 40 % (J)**	**Пальмовая промежуточная фракция, твердая/сорт CBE, (K)**
1	2	3	4	5	6	7
Промежуточная точка плавления	~45 °C	—	—	—	—	—
Йодное число	—	—	—	—	—	
Температура определения	10 °C					
Число участвующих лабораторий	9					
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	8					
Число результатов испытаний, все лаборатории	16					
Среднее	54,84					
Стандартное отклонение повторяемост, *sr*	0,37					
Коэффициент вариации повторяемости, CV(*r*)	0,7					
Предел повторяемости, $r = 2{,}8sr$	1,04					
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	2,37					

Продолжение Таблицы А.2

1	2	3	4	5	6	7
Коэффициент вариации воспроизводимости, CV(*R*)	4,3					
Предел воспроизводимости, $R = 2,8sR$	6,63					
Температура определения	20 °С					
Число участвующих лабораторий	9	10	10	10	10	10
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	9	10	10	9	9	9
Число результатов испытаний, все лаборатории	18	20	20	18	18	18
Среднее	27,37	77,75	78,09	91,15	71,03	83,18
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2,8sr$	0,75	1,12	1,15	0,13	0,43	0,67
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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
Предел воспроизводимости, $R = 2,8sR$	3,36	4,72	3,67	1,22	4,76	2,69
Температура определения	25 °С					

Продолжение Таблицы А.2

1	2	3	4	5	6	7
Число участвующих лабораторий	10	10	10	10	10	10
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	9	9	9	8	9	9
Число результатов испытаний, все лаборатории	18	18	18	16	18	18
Среднее	24,48	74,69	72,24	89,24	55,58	70,41
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2{,}8sr$	0,60	0,76	0,38	0,30	0,69	0,88
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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, $R = 2{,}8sR$	3,15	4,39	3,84	1,68	5,65	3,97
Температура определения	30 °C					
Число участвующих лабораторий	10	10	10	10	10	10
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	10	10	9	10	10	10

Продолжение Таблицы А.2

1	2	3	4	5	6	7
испытаний, все лаборатории						
Среднее	21,47	48,09	51,52	81,76	31,04	43,73
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2{,}8sr$	1,03	2,71	1,09	1,04	0,61	1,27
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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, $R = 2{,}8sR$	3,13	8,84	7,78	4,05	8,20	10,95
Температура определения	35 °C					
Число участвующих лабораторий	10	9	10	10	10	10
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	10	8	10	10	10	10
Число результатов испытаний, все лаборатории	20	16	20	20	20	20
Среднее	15,20	0,52	1,52	31,69	1,73	4,81
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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

Продолжение Таблицы А.2

1	2	3	4	5	6	7
Предел повторяемости, $r = 2,8sr$	0,79	0,43	1,76	2,61	1,48	2,37
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	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, $R = 2,8sR$	3,01	0,93	2,25	10,41	1,59	2,66
Температура определения	40 °C					
Число участвующих лабораторий	9	6	7	7	7	7
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	9	6	7	7	6	5
Число результатов испытаний, все лаборатории	18	12	14	14	12	10
Среднее	10,74	0,16	0,32	0,32	0,20	0,04
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	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, $r = 2,8sr$	1,07	0,35	0,35	1,09	0,33	0,00
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	0,90	0,25	0,38	0,36	0,24	0,06

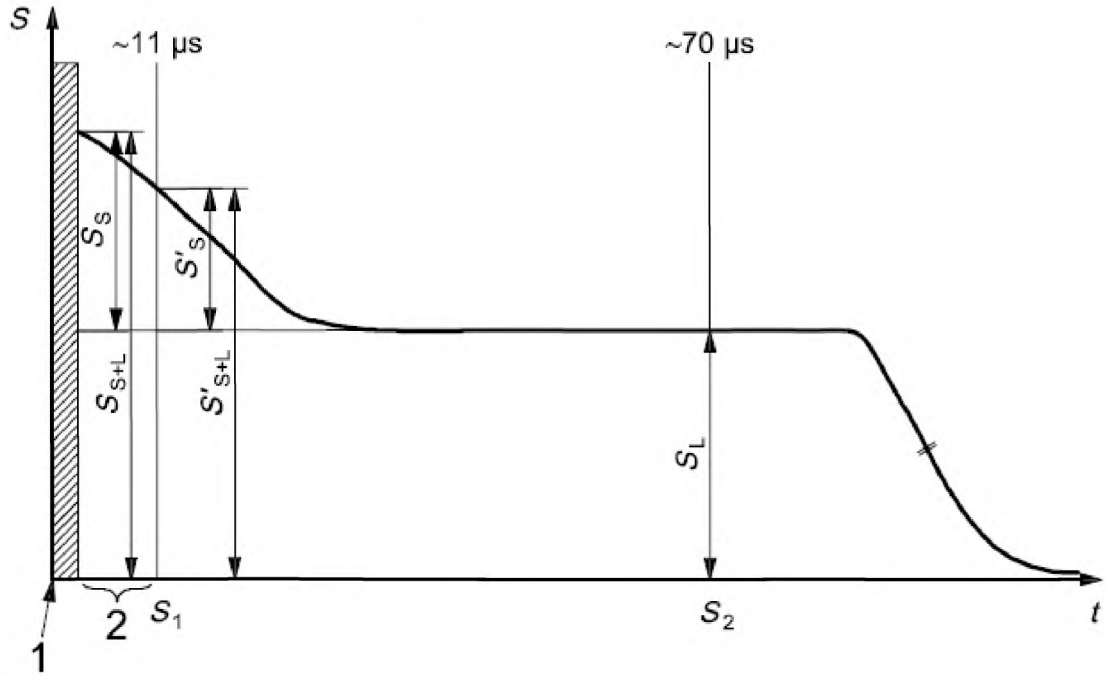
Продолжение Таблицы А.2

1	2	3	4	5	6	7
Коэффициент вариации воспроизводимости, CV(*R*)	8,4	154,5	118,8	114,9	120,6	137,6
Предел воспроизводимости, $R = 2{,}8sR$	2,53	0,69	1,06	1,02	0,67	0,17
Температура определения	45 °С					
Число участвующих лабораторий	5					
Число оставшихся лабораторий после исключения выбросов	5					
Число результатов испытаний, все лаборатории	10					
Среднее	5,20					
Стандартное отклонение повторяемости, *sr*	0,35					
Коэффициент вариации повторяемости, CV(*r*)	6,8					
Предел повторяемости, $r = 2{,}8sr$	0,99					
Стандартное отклонение воспроизводимости, *sR*	1,23					
Коэффициент вариации воспроизводимости, CV(*R*)	23,7					
Предел воспроизводимости, $R = 2{,}8sR$	3,45					

Приложение В
(информационное)

Теория для прямого метода

Необходимо использовать 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 затухает в течение нескольких сот миллисекунд, как показано на Рисунке В.1.



Обозначение

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

Рисунок В.1 — Спад сигнала намагниченности от образца жира после воздействия единичного 90-го 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, за десятки до сотен миллисекунд. На практике, при использовании промышленных стендовых измерительных приборов сигнал от жидкой фазы ослабевает в пределах нескольких миллисекунд. С помощью соответствующих электронных устройств следует измерять суммарные сигналы твердой и жидкой фаз и отдельно сигналы от жидкой фазы и таким образом определять SFC. Как показано на Рисунке В.1, у прибора существует время нечувствительности после импульса, когда никакие измерения не могут быть сделаны. Таким образом, суммарный сигнал S_{S+L} не может быть измерен через 11 мкс, а может только S'_{S+L}. NMR 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 необходимо применить линейную экстраполяцию от S'_{S+L} при 11 мкс к S_{S+L} при неизмеримом нулевом времени, так что:

$$S_S = f S'_S \quad \text{(В.1)}$$

где f коэффициент экстраполяции, определяемый эмпирически.

Поскольку

$$S_{S+L} = S_S + S_L \quad \text{(В.2)}$$

тогда

$$S_S = f(S'_{S+L} - S_L) \quad \text{(В.3)}$$

давая

$$W_{SFC,T} = \frac{f(S'_{S+L} - S_L)}{f(S'_{S+L} - S_L) + S_L} r100 \quad \text{(В.4)}$$

что является другим выражением Формулы (3).

Прямой метод дает только приблизительное значение SFC, потому что:

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

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

c) f изменяется с температурой по мере увеличения жидкой фазы.

Таблица В.1 — Значения f соответственно полиморфизму

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

Прямой метод предпочитают на практике из-за его хорошей воспроизводимости и относительной простоты калибровки. Многие жиры для практического использования существуют главным образом как β′-полиморфы, значение f в диапазоне от 1,40 до1,45 применяют для всех температур и при калибровке с использованием образцов полимер-в-масле).

Приложение С
(информационное)

Дополнительные протоколы измерения

Протокол измерения		Применяется для	Инструментальные требования	Первое время при 0 °С мин	Темперирование		Второе время при 0 °С	Режимы измерения	
№	Название				Время ч	Темп. °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 до 1,45; время повтора a, $t$rep = 2 с; число импульсов b, np = 3	—	—		(16 ± 0,5) ч	Параллельное измерение	(30 ± 2)
4D	Показатель твердого жира по AOCS[c]	Жиры и смеси (включающие главным образом растительные жиры, гидрогенизирован-ные и/или перэстерифи-цированные), кристаллизующиеся в β′−полиморфной форме и используемые для маргаринов, спредов, шортенингов (кулинарных жиров) и для других пищевых продуктов	f = 1,40 до 1,45; время повтора a, $t$rep = 2 с; число импульсов b, np = 3	(15 ± 1)[d]	—	—	(15 ± 1) мин	Последовательное или параллельное при 10,0 °С, 21,1°С, 26,7 °С, 33,3 °С и 37,8 °С только	(45 ± 2)

Продолжение Приложения С

Протокол измерения		Применяется для	Инструментальные требования	Первое время при 0 °C мин	Темперирование		Второе время при 0 °C мин	Режимы измерения	
№	Название				Время ч	Темп. °C		Тип	Время мин
5	Быстрое	Как для 1D, но когда требуется более быстрый метод в целях управления производством	f = 1,40 до 1,45; время повтора a, $t$rep = 2 с; число импульсов b, np = 3	—	—		(30 ± 1) мин	Параллельное	(15 ± 1)
6	Сверхбыстрое	Как для 1D, но когда требуется очень быстрый метод в целях управления производством	f = 1,40 до 1,45; время повтора a, $t$rep = 2 с; число импульсов b, np = 3	—	—		1 мин в жидком азоте	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 более старые приборы могут быть установлены только на один или четыре (12 или 22) импульса, и в этом случае используют четыре импульса.

c После темперирования применяется в дилатометрическом методе AOCS (Американское общество химиков-жировиков) для измерения SFC, так называемый показатель твердого жира SFI (AOCS метод Cd 10-57) и используется, когда требуется наилучшая корреляция между SFC и SFI.

d Перед первой кристаллизацией при 0 °C выдерживают при 26,7 °C 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.**

Библиография

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

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

[3] ISO 5725-2, Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерения. Часть 2. Основной метод для определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения (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).

[4] Грибау, М.С.М. Определение соотношения твердых/жидкихжиров и масел с низким разрешением импульсного ЯМР , 1999, СС. 186-190 (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] Шулька, В.К.С. Исследование поведения кристаллизации эквивалентов масла какао при импульсном ядерном резонансе. Часть 1 (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] Тимз, Р.И. Глава 4, Раздел А. В: Руководство по кондитерским жирам, с. 63-78, 2003 (TIMMS, R.E. Chapter 4, Section A. In: Confectionery fats handbook, p. 63-78. Oily Press, Bridgwater, 2003).

[7] Ван Дюнховен, Дж., Дюборг, И., Г-Дж Гоудапел., Г-Дж., Ройджерс, И. Определение МГ и ТГ, и фазового состава по временной области ЯМР (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] Ваддингтон, Д. Некоторые приложения широких линий ЯМР в маслах и жирах промышленности. В: Редакторы, Гамильтон, Р.Дж., Р.Дж, Бати, Жиры и масла, химия и технология, с. 25-45. Прикладная наука (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 метод Cd 10-57индекс твердого жира (AOCS method Cd 10-57, Solid fat index).

Приложение Д.А
(информационное)

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам

Сведения о соответствии государственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в Таблице D.A.1.

Таблица D.A 1

Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего государственного стандарта
ISO 661-2003* «Animal and vegetable fats and oils. Preparation of test sample» (Животные и растительные жиры и масла. Приготовление образца для испытаний).	IDT	СТ РК ИСО 661-2009 «Жиры и масла животные и растительные. Подготовка исследуемой пробы».
ISO 8292-2-2008* «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 твердых жиров методом импульсного магнитного резонанса. Часть 2: Косвенный метод).	IDT	СТ РК ИСО 8292-2* «Жиры и масла животные и растительные. Определение содержания твердых жиров методом импульсного магнитного резонанса. Часть 2: Косвенный метод»
* на издании		

УДК 665.2/.3:543. **МКС 67.200.10**

Ключевые слова: жиры, масла, импульсный ядерный магнитный резонанс, твердые триглицериды, содержание

gost.e-ecolog.ru