ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р ЕН 14112— 2010

ПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ. МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (FAME)

Определение окислительной стабильности (в условиях ускоренного окисления)

EN 14112:2003
Fat and oil derivatives — Fatty acid methyl esters (FAME) — Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test) (IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2011

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (ОАО «ВНИИ НП») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 31 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2010 г. № 1126-ст

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту ЕН 14112:2003 «Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение окислительной стабильности (в условиях ускоренного окисления)» [EN 14112:2003 «Fat and oil derivatives — Fatty acid methyl esters (FAME) — Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)»]

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2011

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

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРОИЗВОДНЫЕ ЖИРОВ И МАСЕЛ. МЕТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ЖИРНЫХ КИСЛОТ (FAME)

Определение окислительной стабильности (в условиях ускоренного окисления)

Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME).
Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test)

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт распространяется на метиловые эфиры жирных кислот (FAME) и устанавливает определение их окислительной стабильности при температуре 110 °С.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

2.1 **индукционный период** (induction period): Время с момента начала измерения до момента начала увеличения быстрого образования продуктов окисления.

2.2 **окислительная стабильность** (oxidation stability): Индукционный период, определенный в соответствии с процедурой, установленной в настоящем стандарте. Окислительную стабильность выражают в часах.

3 Сущность метода

3.1 Поток очищенного воздуха пропускают через образец при точно установленной температуре. Пары, выделяемые в течение процесса окисления, вместе с воздухом проходят в колбу с деминерализованной и дистиллированной водой, в которой находится электрод для измерения удельной электрической проводимости. Электрод соединен с измеряющим и регистрирующим прибором, показывающим конец индукционного периода, когда удельная электрическая проводимость начинает быстро увеличиваться. Это ускоренное повышение вызывается диссоциацией летучих кислот, получаемых во время процесса окисления и переходящих в воду.

4 Реактивы и материалы

Используют реактивы только признанного аналитического класса и дистиллированную или деминерализованную воду.

4.1 Молекулярное сито с размером пор 0,3 мм и указателем влаги. Молекулярное сито должно быть высушено в термостате при температуре 150 °С и охлаждено в эксикаторе до комнатной температуры.

4.2 Ацетон.

4.3 Щелочной раствор для очистки лабораторного стекла.

4.4 Глицерин.

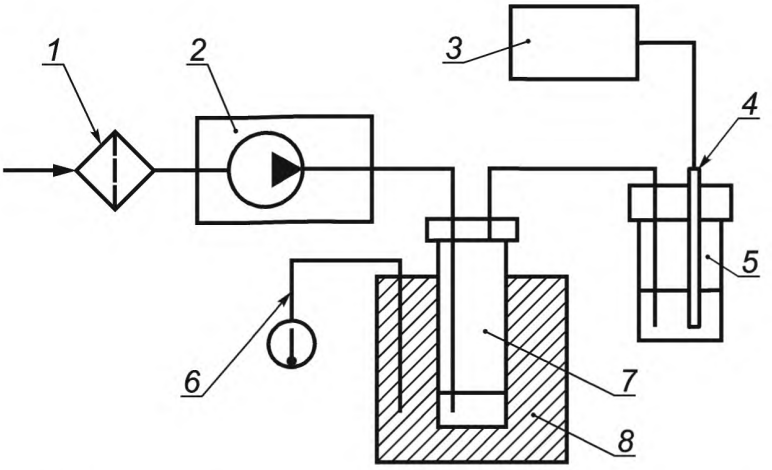
Издание официальное

5 Аппаратура

При испытании используют обычное лабораторное оборудование:

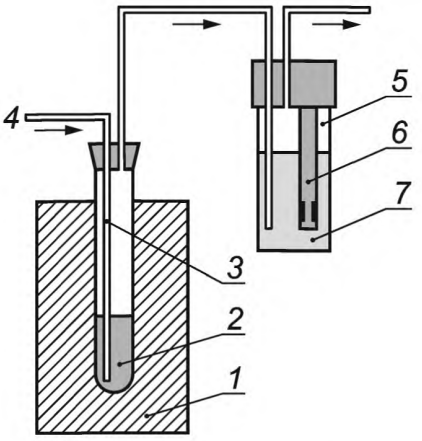
5.1 Оборудование для определения окислительной стабильности (рисунки 1 и 2).

Примечание — Оборудование для определения окислительной стабильности можно приобрести под торговым наименованием Rancimat, модель 743.



1 — воздушный фильтр (5.1.1); *2* — газовый диафрагменный насос с контролем скорости потока (5.1.2); *3* — аппаратура для измерения и регистрации (5.1.6); *4* — электрод (5.1.5); *5* — измерительная ячейка (5.1.4); *6* — тиристор и контактный термометр (5.1.7); *7* — реактор (5.1.3); *8* — нагревательный блок (5.1.8)

Рисунок 1 — Схема аппарата для определения окислительной стабильности



1 — нагревательный блок; *2* — образец; *3* — реактор; *4* — воздух; *5* — сосуд для измерения; *6* — электрод; *7* — раствор для измерения

Рисунок 2 — Схема нагревательного блока, реактора и измерительной ячейки

5.1.1 Воздушный фильтр, соединенный с всасывающим концом насоса, с заполненной молекулярным ситом (4.1) трубкой, снабженной фильтровальной бумагой на концах.

5.1.2 Газовый диафрагменный насос с регулируемой скоростью потока 10 дм^3/ч, соединенный с аппаратурой для ручного или автоматического контроля скорости потока, с максимальным отклонением $\pm$ 1,0 дм^3/ч от установленного значения.

5.1.3 Реакторы из боросиликатного стекла, соединенные с уплотнительной крышкой. Уплотнительная крышка должна быть снабжена трубкой впуска и выпуска газа. Цилиндрическая часть реактора должна быть на несколько сантиметров ниже верха для того, чтобы разбивать выходящую пену. Для этой цели можно также использовать искусственный блокиратор пены (например, стеклянное кольцо).

5.1.4 Закрытые измерительные ячейки вместимостью примерно 150 $см^3$ каждая с трубкой для впуска газа, доходящей внутри до дна сосуда. Ячейка должна иметь в верхней части вентиляционные отверстия.

5.1.5 Электроды для измерения удельной электрической проводимости в диапазоне от 0 до 300 мкСм/см, совместимые с размерами измерительной ячейки (5.1.4).

5.1.6 Аппаратура для измерения и регистрации, включающая:

a) усилитель;

b) самописец для регистрации сигнала измерения каждого из электродов (5.1.5).

5.1.7 Тиристор или контактный термометр с ценой деления 0,1 °С или элемент Pt100 для измерения температуры блока с приспособлениями для соединения реле и для регулируемого нагревательного элемента, позволяющие измерять температуру в диапазоне от 0 °С до 150 °С.

5.1.8 Нагревательный блок, изготовленный из литого алюминия, позволяющий регулировать нагрев до температуры (150 ± 0,1) °С. Блок должен иметь отверстия для реакторов (5.1.3) и контактного термометра (5.1.7). Допускается использовать нагревательную баню, заполненную маслом, обеспечивающую нагрев до температуры 150 °С с точностью ± 0,1 °С.

5.2 Сертифицированный и калиброванный термометр или элемент Pt100, позволяющий измерить температуру до 150 °С с точностью до 0,1 °С.

5.3 Две градуированные пипетки вместимостью 50 $см^3$ и 5 $см^3$.

5.4 Термостат, способный поддерживать температуру (150 ± 3) °С.

5.5 Соединительные гибкие шланги, изготовленные из инертного материала [политетрафторэтилена (PTFE) или силикона].

6 Отбор проб

6.1 Важно, чтобы лаборатория получала действительно представительную пробу, неповрежденную или неизмененную во время транспортирования или хранения.

Отбор проб не является частью метода, установленного настоящим стандартом. Рекомендуемый метод отбора проб приведен в стандарте [2].

Образец следует хранить в темноте при температуре около 4 °С.

7 Подготовка к проведению испытания

7.1 Подготовка испытуемого образца

Чтобы подготовка испытуемого образца не влияла на результат испытания, все манипуляции с лабораторным образцом должны быть строго ограничены нижеуказанными процедурами.

Пипеткой из центра тщательно гомогенизированного образца отбирают требуемое количество образца.

Примечание — Образцы после подготовки к испытанию следует анализировать немедленно.

7.2 Подготовка аппаратуры

7.2.1 Процедура очистки

Промывают ацетоном реакторы, измерительные ячейки и их впускные и выпускные трубки не менее трех раз, чтобы максимально удалить органический осадок. Ополаскивают водопроводной водой. Полностью заполняют сосуды водным щелочным раствором для очистки лабораторного стекла и монтируют впускные трубки. Выдерживают сосуды не менее 2 ч при температуре 70 °С. Тщательно ополаскивают очищенные сосуды и их впускные и выпускные трубки водопроводной водой и затем деминерализованной или дистиллированной водой. Сушат не менее 1 ч в термостате при температуре 110 °С.

Примечание 1 — Если имеются одноразовые реакторы, то в описанной процедуре очистки нет необходимости.

Примечание 2 — Проверяют чистоту сосудов, проводя испытания в течение 6 ч в тех же самых экспериментальных условиях на чистых сосудах, используя дистиллированную воду, чтобы проверить изменение со време-

нем измеряемой удельной электрической проводимости. Сосуды, показывающие изменения удельной электрической проводимости, следует забраковать и снова очистить. Сосуды, прошедшие испытания, можно использовать после удаления воды и высушивания в термостате.

7.2.2 Определение температурной поправки

Разность между действительной температурой образца и температурой нагревательного блока называют температурной поправкой ΔT. Для определения температурной поправки используют наружный калиброванный температурный датчик.

До начала определения температурной поправки нагревательный блок должен быть включен и должна быть достигнута запланированная температура. Один реактор заполняют термостабильным маслом в количестве 5 г. Через крышку в реактор вставляют температурный датчик. Используют зажимы, которые поддерживают датчик вдали от отверстия для впуска воздуха. Датчик должен касаться дна сосуда. Вставляют укомплектованный сосуд в нагревательный блок и подсоединяют подачу воздуха.

Если значение измеряемой температуры постоянное, то рассчитывают температурную поправку по следующей формуле

$$\Delta T = T_{\text{блок}} - T_{\text{датчик}}, \quad (1)$$

где ΔT — температурная поправка, °С;

$T_{\text{блок}}$ — температура нагревательного блока, °С;

$T_{\text{датчик}}$ — измеренная температура, °С.

Корректируют температуру блока по формуле

$$T_{\text{блок}} = T_{\text{плановая}} + \Delta T. \quad (2)$$

После температурной поправки измеренная температура в реакторе должна быть равна плановой температуре.

8 Проведение испытания

8.1 Устанавливают аппаратуру в соответствии с рисунком 1. Если аппаратура приобретена у изготовителя, то следуют его инструкциям.

8.2 Подсоединяют газовый диафрагменный насос (5.1.2) и регулируют скорость потока точно до 10 дм^3/ч. Затем снова выключают насос. Аппаратура заводского изготовления может автоматически контролировать установленный поток.

8.3 Доводят нагревательный блок (5.1.8) до необходимой температуры (обычно 110 °С, но с учетом 7.2.2), используя тиристор или контактный термометр (5.1.7), или электронный контроллер. Температура должна поддерживаться постоянной с точностью $\pm$ 0,1 °С в течение всего испытательного периода.

Наливают некоторое количество глицерина (4.4) в отверстия нагревательного блока (5.1.8) для того, чтобы способствовать теплопередаче. Если используют нагревательную баню (5.1.8), то ее доводят до желаемой температуры и проверяют вышеописанным способом.

8.4 Измерительной пипеткой (5.3) заполняют измерительные ячейки (5.1.4) 50 см^3 дистиллированной или деминерализованной воды.

Примечание — При температурах свыше 20 °С карбоновые кислоты могут испаряться из воды в измерительной ячейке. Это может привести к понижению удельной электрической проводимости водного раствора. Следовательно, резко поднимающаяся часть кривой удельной электрической проводимости является отклонением, таким образом становится невозможным определить касательную на этой части кривой (см. стандарт [2]).

8.5 Проверяют электроды (5.1.5) и регулируют их сигналы, используя калибровочный потенциометр, таким образом, чтобы они регистрировались на нулевой оси бумаги самописца.

Устанавливают скорость движения бумаги 10 мм/ч и частоту измерения 20 с. Устанавливают удельную электрическую проводимость 200 мкСм/см при 100 % шкалы самописца.

Если невозможно установить скорость движения бумаги до 10 мм/ч, а только до 20 мм/ч, это следует записать на бумаге самописца.

Примечание — Данные о доступной товарной аппаратуре можно получить по компьютеру.

8.6 Используя пипетку (5.3), помещают в реактор (5.1.3) 3,0 г кондиционированного (7.2) образца с точностью 0,01 г.

8.7 Включают газовый диафрагменный насос (5.1.2) и снова устанавливают скорость потока точно 10 дм^3/ч. Соединяют трубку ввода с реакторами и измерительными ячейками соединительными шлангами (5.5).

8.8 Помещают реактор с уплотнительной крышкой (5.1.3) в отверстие, предназначенное для него в нагревательном блоке, или в нагревательную баню (5.1.8), которые должны были достичь требуемой температуры.

Насколько возможно быстро выполняют этапы подготовки по 8.7 и 8.8. Затем тотчас запускают автоматическую регистрацию данных или отмечают время начала измерения на бумаге самописца.

8.9 Измерения заканчивают, когда сигнал достигает 100 % шкалы самописца, обычно 200 мкСм.

8.10 При определении выполняют следующие меры предосторожности:

a) проверяют установку расходомера и регулируют скорость потока, когда необходимо, обеспечивая постоянный поток;

b) проверяют цвет молекулярного сита воздушного фильтра (4.1) и повторяют измерения, если молекулярное сито изменяет цвет во время испытания. Перед каждым испытанием рекомендуется замена молекулярного сита.

9 Обработка результатов

9.1 Ручной расчет

Проводят оптимальную касательную вдоль первой умеренно повышающейся части кривой. Проводят оптимальную касательную вдоль верхней быстро повышающейся части кривой (рисунок А.1, приложение А).

Снова выполняют определение, если невозможно вычертить оптимальную касательную.

Определяют окислительную стабильность, снимая показание времени в точке пересечения двух линий (индукционное время).

9.2 Автоматический расчет

Оборудование позволяет проводить автоматическую калибровку индукционного периода посредством применения максимума второй производной (рисунок А.1*c*, приложение А).

Окислительную стабильность выражают в часах, округляя значение до ближайшей 0,1 ч.

Примечание — На рисунке А.1 показаны примеры кривых удельной электрической проводимости. Кривая, которая очень быстро повышается, может быть следствием слишком высокой температуры раствора в измерительной ячейке, что вызывает испарение из раствора карбоновых кислот (см. стандарт [3]).

10 Прецизионность

Межлабораторные испытания проводились при участии 8 лабораторий на 8 образцах при температуре испытания 110 °С. Полученные статистические результаты приведены в приложении В.

10.1 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода испытания на идентичном испытуемом материале в одной и той же лаборатории одним и тем же оператором с использованием одного и того же оборудования в короткий временной промежуток, не должно превышать нижеуказанное значение:

$$r = 0{,}09X + 0{,}16,$$

где X — среднее значение сравниваемых единичных результатов.

Оба результата бракуют, если расхождение превышает точно установленное значение, и выполняют два новых единичных определения.

10.2 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми единичными результатами испытания, полученными при использовании одного и того же метода испытания на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях разными операторами с использованием разного оборудования, не должно превышать нижеуказанное значение:

$$R = 0{,}26X + 0{,}23,$$

где X — среднее значение сравниваемых единичных результатов.

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать:

- всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;
- используемый метод отбора проб, если известен;
- ссылку на настоящий стандарт;
- все детали операции, не описанные в настоящем стандарте или рассматриваемые как незначительные, вместе с деталями любых случайностей, которые могут повлиять на результаты испытания;
- полученные результаты испытания или, если проверена повторяемость, конечный полученный результат.

Приложение А
(справочное)

Краткое содержание метода, примеры кривых удельной электрической проводимости и определение индукционного времени

В течение многих лет для определения стабильности масел и жиров был разработан ряд методов. Эти методы основаны на скорости абсорбции кислорода маслами и жирами (в жидком состоянии) в контакте с воздухом.

Абсорбцию кислорода можно измерить непосредственно аппаратурой Варбурга (Warburg) или косвенно определением пероксидов или продуктов, диссоциированных из них во время окисления.

Из косвенных методов определения самым старым является метод активного кислорода (AOM). Он основан на определении количества пероксида соответственно прогрессу аэрации образца при 98,7 °С и устанавливает время, которое проходит до достижения количества пероксида, равного 100 ммоль (присоединение 2 кг активного кислорода). Данный метод получил наименование «испытание Свифта (Swift) на стабильность». Косвенные определения занимают определенное время и не могут быть автоматическими.

В методе по настоящему стандарту процесс окисления образца разделен на 2 фазы:

a) первая фаза (индукционный период) характеризуется медленной реакцией с кислородом, в течение которой образуются пероксиды;

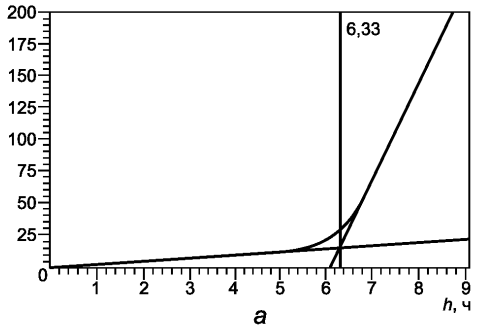
b) вторая фаза (фаза измененного цвета и запаха) характеризуется быстрой реакцией, в которой пероксиды не только образуются, но затем диссоциируют под воздействием высокой температуры.

При этом образуются такие продукты, как альдегиды, кетоны и низшие жирные кислоты. Эти продукты способствуют изменению цвета и запаха.

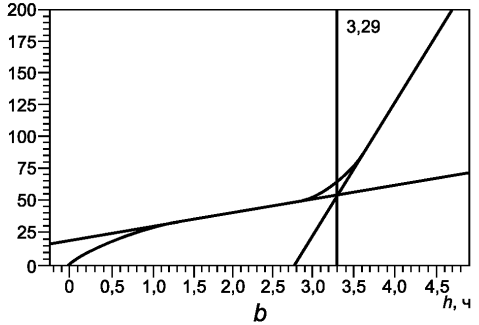
Метод настоящего стандарта является кондуктометрическим определением летучих продуктов диссоциации кислот (главным образом муравьиной и уксусной кислот), образующихся во время окисления.

Индукционное время, определенное по кривой удельной электрической проводимости, сравнимо с индукционным временем, определенным с применением AOM, при условии, что определения выполнялись при одной и той же температуре. Кривые могут иметь очень разные формы. Примеры кривых по [6] представлены на рисунке А.1.

Ручной расчет

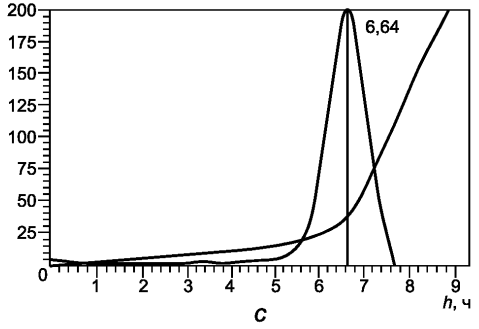


a



b

Автоматический расчет



c

h – индукционное время, ч

Рисунок А.1 — Примеры кривых удельной электрической проводимости

Приложение В
(справочное)

Результаты межлабораторных испытаний

Межлабораторные испытания проводились на 8 образцах в 8 лабораториях в 5 странах.

Образец 1: FAME смеси рапсового и подсолнечного масел (неразогнанный, состарен в течение 1 месяца).

Образец 2: FAME масла для жарки (неразогнанный, состарен в течение 1 месяца).

Образец 3: FAME фракции пальмового масла (C_{16} – C_{18}) (неразогнанный, состарен в течение 1 месяца).

Образец 4: (производитель № 3) FAME рапсового масла (неразогнанный, состарен в течение 1 месяца).

Образец 5: (производитель № 2) FAME рапсового масла (разогнанный, состарен в течение 1 месяца).

Образец 6: FAME подсолнечного масла (разогнанный, состарен в течение 1 месяца).

Образец 7: (производитель № 1) FAME рапсового масла (неразогнанный, состарен в течение 2 месяцев).

Образец 8: FAME рапсового масла — резервуар для хранения (состарен в течение 4 месяцев).

Результаты испытания были изучены и статистически проанализированы в соответствии со стандартом [3]. В результате были получены данные прецизионности, приведенные в таблице В.1.

Таблица В.1 — Термоокислительная стабильность

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8
Количество участвующих лабораторий	8	8	8	8	8	8	8	8
Количество участвующих лабораторий после исключения выпадающих результатов	7	7	7	6	6	7	6	7
Среднее значение, мг/кг	5,42	8,48	0,92	5,64	1,20	2,90	4,87	0,97
Стандартное отклонение повторяемости, мг/кг	0,21	0,36	0,09	0,06	0,03	0,31	0,10	0,06
Стандартное отклонение воспроизводимости, мг/кг	0,36	0,71	0,16	0,44	0,08	0,34	0,63	0,14
Предел повторяемости *r*, мг/кг	0,69	1,22	0,29	0,20	0,11	1,02	0,35	0,20
Предел воспроизводимости *R*, мг/кг	1,20	2,39	0,52	1,53	0,29	1,14	2,17	0,46

Библиография

[1] ISO 6886, Animal and vegetable fats and oils — Determination of oxidation stability. (Accelerated oxidation test) [ИСО 6886 Животные и растительные жиры и масла. Определение окислительной стабильности (метод ускоренного окисления)]*

[2] EN ISO 5555, Animal and vegetable fats and oils — Sampling (ISO 5555: 2001) [ЕН ИСО 5555 Животные и растительные жиры и масла. Отбор проб (ИСО 5555: 2001)]*

[3] EN ISO 4259, Petroleum products — Determination and application of precision data in relation to methods of test (ISO 4259:1992/Cor 1:1993) [ЕН ИСО 4259 Нефтепродукты. Определение и применение данных прецизионности методов испытания (ИСО 4259:1992/Cor 1:1993)]**

[4] DE MAN, J. M., FAN TIE and DE MAN, L.J. Am. Oil Chem. Soc., 64, 1987, p. 993

[5] Hadorn, H. and Zorchner, K. Deutsche Lebens. Rundschau, 70, 1974, p. 57

[6] Pardun, H. and Kroll, E. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 74, 1972, p. 366

[7] Van Oosten, C. W., Poot, C and Hensen, A.C. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 83,1981, p. 133

* Официальный перевод этого стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.580—2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Определение и применение показателей прецизионности методов испытаний нефтепродуктов».

УДК 662.753.1:006.354 ОКС 67.200.10 Б29 ОКСТУ 0209

Ключевые слова: метиловые эфиры жирных кислот (FAME), индукционный период, окислительная стабильность

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *И.А. Королева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 31.10.2011. Подписано в печать 22.11.2011. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95. Тираж 141 экз. Зак. 1111.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru