中华人民共和国国家标准

油籽含油量核磁共振测定法

GB/T 15690—1995

Determination of oil content in oilseeds by nuclear magnetic resonance method

本标准参照采用国际标准 ISO 5511:1992《油籽——油含量测定——连续波低分辨率核磁共振测定法(快速法)》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了用连续波低分辨率核磁共振测定法快速测定油籽含油量的定义、仪器、样品制备、测定步骤及结果计算。

本标准适用于在 20℃下含完全呈液体油的油籽。如:油菜籽、芝麻、大豆、葵花籽、棉籽、花生等。

2 引用标准

GB 5491 粮食、油料检验 扦样、分样法

GB 10358 油料饼粕中水分及挥发物测定法

GB/T 14488.1 油料种籽含油量测定法

GB/T 14489.1 油料水分及挥发物含量测定法

3 定义

油籽含油量:在本标准规定的条件下,测得油籽中所有液体有机物的总量,以占籽的质量百分数表示。

4 方法原理

本方法是利用油籽中液体有机物的氢原子(氢质子),在连续波低分辨率核磁共振波谱测定仪中所产生的核磁共振信号为测定依据,测定的油籽预先经 103±2℃干燥,并考虑固体物质油粕的影响。核磁共振信号的大小与油籽中含油量成正比。用已知质量的校准油为标样,测其核磁共振信号,再在相同的条件下测得已知质量试样的核磁共振信号,两者比较可求得试样的含油量。

5 材料

5.1 校准油:从要测定的油籽类似产区,类似化学组成的同种油籽中,按 GB/T 14488.1 规定方法提取。储存在防止油脂氧化的条件下,一个月内使用。

5.2 油粕:从同种油籽中,按 GB/T 14488.1 规定方法提取校准油后的残渣。储存在防止油粕变质的条件下,一个月内使用。油粕测定前应按 GB 10358 规定方法预先干燥。

6 仪器、设备

6.1 GB 10358 中干燥用的设备。

国家技术监督局 1995-08-17 批准　　1996-01-01 实施

6.2 核磁共振含油量测定仪(连续波低分辨率核磁共振波谱测定仪)。

6.3 分析天平:感量 0.01 g。

6.4 培养皿:ϕ100～120 mm(干燥试样用)。

6.5 干燥器:装有有效干燥剂。

6.6 测定管:用玻璃或聚四氟乙烯材料制成,并能密封,能容纳 20 g 油籽,适用于核磁共振含油量测定仪的测定管。

6.7 测定管架:能适合放置一组测定管。

6.8 磁铁。

6.9 粉碎机。

7 扦样与分样

按 GB 5491 规定执行。分样后用磁铁除去样品中含铁金属微粒。

8 样品制备

8.1 大中粒的油籽如花生、大豆、棉籽等分取 100 g 样品,去杂后用小型粉碎机粉碎成均匀的细颗粒状(粒度小于 2 mm),将粉碎物装入带盖广口瓶中待用。同时测定粉碎后样品水分含量,作为含油量计算时用,需当天制用。

8.2 小粒油籽如油菜籽、芝麻等分别除去杂质的净试样 100 g 装入带盖广口瓶中待用,同时测定其水分含量。

9 测定步骤

9.1 准备试样

9.1.1 称样:称取由第 8 章制备的样品 20 g[干燥后可装至测定管(6.6)的刻度],准确至 0.01 g,放于直径为 100～120 mm 的培养皿(6.4)中摊平。

9.1.2 干燥:试样按 GB/T 14489.1 规定执行。将干燥并冷却后的试样装入准备好的测定管(6.6)中,密封待测。

将放置试样测定管的干燥器(6.5)与核磁共振含油量测定仪(6.2)放在同一房间。房间的温度不能有突然的变化。试样和仪器处在同一测定温度下。

9.2 标样制备:分别称取由 5.1 提取的校准油 5,10,20 g,准确至 0.01 g,放于准备好的三只零点相同的测定管(6.6)中密封待用。注意不要将油滴附在测定管的管壁上。

9.3 仪器校准

9.3.1 根据仪器说明书调整好仪器,然后在仪器测定探头中放入空测定管(6.6)调整零点。

9.3.2 在仪器测定探头中分别放入按 9.2 制备的三只校准油标样测定管。使用一个适当的射频能量水平,以获得与背景噪音相关的一个符合要求的信号,但不能产生大于约 1%的饱和。如果仪器的射频能量与饱和间的关系是已知的,则正确的饱和水平选择可由使用者自调。如果以上关系是未知的,则正确的饱和水平选择应从仪器制造商处获得。在仪器积分时间处于最佳重复测定状态时,测定核磁共振信号,求得每只测定管五次测定的平均值,以 $\overline{R}_5$、$\overline{R}_{10}$、$\overline{R}_{20}$表示。

9.3.3 以 9.3.2 测定核磁共振信号 $\overline{R}_x$ 为纵坐标,对应的测定管中校准油质量(g)为横坐标作图,此图应为一直线,且直线将通过原点。如果不是这样,可根据仪器说明书对仪器进行必要的调整。

9.3.4 要定期检查,校准仪器。在测定中每隔 30 min 测定 20 g 校准油标样响应值,核实、校正直线斜率的变化。

9.4 测定

不变动仪器校准时选择好的操作参数。

9.4.1 在仪器测定探头中放入空测定管(6.6)调整零点。

9.4.2 在仪器测定探头中放入选择的校准油标样管(9.2),测定核磁共振信号五次读数的平均值为$\overline{R}_x$。

9.4.3 在仪器测定探头中放入准备好的试样测定管(9.1),测定核磁共振信号五次读数的平均值为$\overline{R}$。

9.5 油粕的校正

9.5.1 称取经干燥、冷却的油粕(5.2)m_r,准确至0.01 g,放入与校准油用的相同的测定管(6.6)中(尽可能装至刻度),密封并保持在测定温度下。

9.5.2 不变动仪器校准时选择好的操作参数。在仪器测定探头中放入油粕测定管(9.5.1),测定核磁共振信号五次读数的平均响应值为$\overline{R}_r$。

9.5.3 用相同质量m_r的油粕测定管(9.5.1)5至10只,按照9.5.2方法连续测定,取这些测定平均响应值的平均值为$\overline{T}$。此值每个月只需测定约一次。

9.6 测定次数

同一试验样品至少取得两份试样进行测定。

10 结果计算和表示

10.1 油籽表观含油量W_a按式(1)计算:

$$W_a(\%) = \frac{\overline{R} \times m_x \times 100}{\overline{R}_x \times m_0} \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中:W_a——油籽表观含油量,%;

m_0——干燥前试样的质量,g;

m_x——选用的校准油标样的质量,g;

$\overline{R}$——仪器对试样测定管响应值的平均值;

$\overline{R}_x$——仪器对选用的校准油标样管响应值的平均值。

注:校准油标样一般选用20 g校准油标样管。

10.2 油粕的响应值W_r按式(2)计算:

$$W_r(\%) = \frac{\overline{T} \times m_x \times 100}{\overline{R}_x \times m_r} \qquad \cdots\cdots(2)$$

式中:W_r——油粕的响应值,%;

m_r——油粕干燥后的质量,g;

m_x——选用的校准油标样的质量,g;

$\overline{T}$——仪器对质量m_r油粕测定响应值的平均值;

$\overline{R}_x$——仪器对选用的校准油标样管响应值的平均值。

10.3 油籽含油量W按式(3)计算:

$$W(\%) = \frac{(W_a - W_r)(1 - 0.01H)}{1 - 0.01W_r} \qquad \cdots\cdots(3)$$

式中:W——油籽含油量,%;

H——水分含量(占油籽质量百分率),%;

W_a——油籽表观含油量，%；

W_r——油粕的响应值，%。

注：对于一定品种的油籽，通常油粕的响应值是一定的。例如，油菜籽含油量测定时，有近似公式 $W=W_a-0.30$。

10.4 双试验结果允许差

双试验测定结果允许差不得超过 0.4%，取两次的平均值为测定结果。

11 测定报告

测定报告应写明所使用的方法、得到的结果、选用的标样、使用核磁共振仪的型号和名称，以及有关仪器所需要的特殊条件。

附 录 A
小测定管的测定法
（参考件）

在使用 1,2,4 g 校准油，能够满足 A1.3.3 时，可使用容纳 3.5 g 油籽，适合于核磁共振仪的测定管。

A1 测定步骤

A1.1 准备试样

A1.1.1 称样：称取由第 8 章制备的样品 3.5 g(干燥后可装至小测定管的刻度)，准确至 0.001 g，放于直径为 45 mm 铝盒中摊平。

A1.1.2 干燥：试样按 GB/T 14489.1 规定执行。将干燥并冷却后的试样装入准备好的小测定管中，密封待测。

A1.2 标样制备

分别称取由 5.1 提取的校准油 1,2,4 g，准确至 0.001 g，放于准备好的 3 只零点相同的小测定管中，密封待用。注意不要将油滴附在测定管的管壁上。

A1.3 仪器校准

A1.3.1 根据仪器说明书调整好仪器，然后在仪器小测定探头中放入空小测定管调整零点。

A1.3.2 在仪器小测定探头中分别放入按 A1.2 制备的 3 只校准油标样测定管。在仪器积分时间处于最佳重复测定状态时，测定核磁共振信号，求得每只测定管五次测定的平均值，以 $\overline{R}_1$，$\overline{R}_2$ 和 $\overline{R}_4$ 表示。

A1.3.3 以 A1.3.2 测定核磁共振信号 $\overline{R}_x$ 为纵坐标，对应的测定管中校准油质量(g)为横坐标作图，此图应为一直线，且直线将通过原点。

A1.3.4 要定期检查，校准仪器。在测定中每隔 30 min 测定 4 g 校准油标样响应值，核实、校正直线斜率的变化。

A1.4 测定

不变动仪器校准时选择好的操作参数。

A1.4.1 在仪器测定探头中放入空小测定管调整零点。

A1.4.2 在仪器测定探头中放入选择的校准油标样管(A1.2)，测定核磁共振信号五次读数的平均值为 $\overline{R}_x$。

A1.4.3 在仪器测定探头中放入准备好的试样测定管(A1.1)，测定核磁共振信号五次读数的平均值为 $\overline{R}$。

A1.5 油粕的校正

A1.5.1 称取经干燥，冷却的油粕(5.2)m_r，准确至 0.001 g，放入与校准油用的相同的小测定管中(尽可能装至刻度)，密封并保持在测定温度下。

A1.5.2 不变动仪器校准时选择好的操作参数，在仪器测定探头中放入油粕测定管(A1.5.1)，测定核磁共振信号五次读数的平均响应值为 $\overline{R}_r$。

A1.5.3 用相同质量 m_r 的油粕管(A1.5.1)5 至 10 只，按照 A1.5.2 连续测定，取这些测定平均响应值的平均值为 $\overline{T}$。此值每个月只需测定约一次。

A1.6 测定次数

同一试验样品至少取得两份试样进行测定。

A2 结果计算和表示

A2.1 油籽表观含油量 W_a(表示为质量百分率)

$$W_s(\%) = \frac{\overline{R} \times m_x \times 100}{\overline{R}_x \times m_0} \qquad \text{……(A1)}$$

式中：m_0——干燥前试样的质量，g；

m_x——选用的校准油标样的质量，g；

$\overline{R}$——仪器对试样管的响应值的平均值；

$\overline{R}_x$——仪器对选用的校准油标样管的响应值的平均值。

注：对小测定管校准油标样选择，一般选用 4 g 校准油标样管。

A2.2 油粕的响应值 W_r（表示为质量百分率）

$$W_r(\%) = \frac{\overline{T} \times m_x \times 100}{\overline{R}_x \times m_r} \qquad \text{……(A2)}$$

式中：m_r——油粕干燥后的质量，g；

m_x——选用校准油标样的质量，g；

$\overline{T}$——仪器对质量 m_r 油粕测定响应值的平均值；

$\overline{R}_x$——仪器对选用的校准油标样管的响应值的平均值。

A2.3 油籽含油量 W（表示为质量百分率）

$$W(\%) = \frac{(W_s - W_r)(1 - 0.01H)}{1 - 0.01W_r} \qquad \text{……(A3)}$$

式中：H——水分含量（占籽质量百分率），%；

W_s——油籽表观含油量，%；

W_r——油粕的响应值，%。

A2.4 双试验结果允许差

双试验结果允许差不得超过 0.4%，取两次的平均值为测定结果。

附加说明：

本标准由中华人民共和国国内贸易部提出。

本标准由国家粮食储备局归口。

本标准由国内贸易部西安油脂科学研究设计院负责起草。

本标准主要起草人王以群、鲍元奇、张颖。