



中华人民共和国国家标准

GB/T 20376—2006/ISO 11543:2000

变性淀粉中羟丙基含量的测定 质子核磁共振波谱法

Modified starch—Determination of hydroxypropyl content—
Method using proton nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry

(ISO 11543:2000, IDT)



2006-03-14 发布

2006-10-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会

发布

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
变性淀粉中羟丙基含量的测定
质子核磁共振波谱法
GB/T 20376—2006/ISO 11543:2000

*

中国标准出版社出版发行
北京复兴门外三里河北街16号
邮政编码:100045

网址 www.spc.net.cn

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 10 千字
2006年10月第一版 2006年10月第一次印刷

*

书号: 155066·1-28223 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换
版权专有 侵权必究
举报电话:(010)68533533



GB/T 20376-2006

前 言

本标准等同采用 ISO 11543:2000《变性淀粉中羟丙基含量的测定——质子核磁共振波谱法》(英文版),其内容和结构与 ISO 11543:2000 一致。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由中国商业联合会提出。

本标准由中国商业联合会商业标准中心归口。

本标准起草单位:江南大学食品学院、吉林淀粉批发市场、中国淀粉工业协会变性淀粉专业委员会。

本标准主要起草人:顾正彪、洪雁、张燕萍、陈洪兴、钟立满、周心怡。

变性淀粉中羟丙基含量的测定 质子核磁共振波谱法

1 范围

本标准规定了用核磁共振波谱法(NMR)测定颗粒状变性淀粉中羟丙基含量的方法。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

ISO 1666:1996 淀粉 水分含量测定 烘箱法

3 原理

变性淀粉在氯化氘的重水溶液中被部分水解。测出羟丙基官能团中甲基基团上的三个质子的信号。采用 3-三甲基硅烷基-1-丙磺酸的钠盐作为内标。

4 试剂和材料

所有试剂均为分析纯。

4.1 水:所用的水需符合 GB/T 6682 规定的三级以上,无二氧化碳。

4.2 重水:纯度 $\geq 99.8\%$,贮存于 25 mL 备有螺纹盖的瓶中。

4.3 重水:纯度 $\geq 99.95\%$,贮存于 0.75 mL 密封的安瓿中。

4.4 氯化氘(DCl)溶液: $c=2\text{ mol/L}$ 。

用 5 mL 重水稀释 1 mL 质量分数为 38%的氯化氘溶液。

4.5 内标溶液

内标由同时称量标准品和溶剂制备而得。

称取大约 50 mg 3-三甲基硅烷基-1-丙基磺酸(TSPSA)钠(CAS No. 2039-96-51)(精确至 0.1 mg),溶解于约 5 g(精确至 0.1 mg)重水(4.2)中,贮存于密封瓶中。

5 仪器

一般实验仪器和专用仪器:

5.1 分析天平:精确至 0.1 mg。

5.2 烧杯:400 mL。

5.3 布氏抽滤瓶和布氏漏斗。

5.4 真空烘箱:配备真空泵以维持压力不超过 10 kPa。

5.5 试管:5 mm(NMR 用),配备可在旋转中记录下光谱的旋转器。

5.6 微量吸液器:精度为 0.05 mL 的 5 mL 和精度为 0.001 mL 的 0.1 mL 和 0.05 mL。

5.7 沸水浴锅。

5.8 核磁共振波谱仪:最小频率为 60 MHz,能呈现质子光谱并完成定量分析。

5.9 试验筛:孔径为 800 μm 。

5.10 螺旋式磨粉机。

6 取样

实验取样要求样品具有代表性,在运输或贮藏中没有损坏或变化。

取样不属于本标准的指定内容。

7 试验样品的制备

将样品过 800 μm 筛(5.9)。样品不能通过筛子部分,再用螺旋式磨粉机(5.10)研磨,至其全部通过 800 μm 筛。充分混匀样品。

8 操作方法

8.1 洗涤试样

8.1.1 称取约 20 g 已准备好的试样,置于 400 mL 烧杯(5.2)中,加入 200 mL 水(4.1),在室温下搅拌 15 min。

如果样品难分散或过滤速度慢,可用冷水(4.1)重复 8.1.1 步骤。

8.1.2 在真空条件下,用布氏漏斗(5.3)过滤淀粉。

8.1.3 重复步骤 8.1.1 和 8.1.2 两次。

8.1.4 在真空烘箱(5.4)中用 $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥已洗涤好的淀粉样品 4 h 以上。

8.2 测水分含量

取试样 5 g(8.1.4),根据 ISO 1666,测出样品的水分质量分数。

8.3 实验溶液的准备

8.3.1 称约 12 mg(干基,精确至 0.1 mg)洗涤并干燥过的试样(8.1.4),置于试管(5.5)中。

8.3.2 在试管(5.5)中,加入 1 安瓿重水(4.3)和 0.1 mL 氯化苕溶液(4.4)(使用 5.6 中所说的微量吸液器)。

8.3.3 盖上试管,混合,然后放入沸水浴中(5.7)。

8.3.4 3 min 后,如得到澄清溶液,取出并冷却至室温;如溶液不澄清,继续在沸水浴锅中加热直至得到澄清溶液(加热最长时间为 1 h)。

8.3.5 烘干试管(5.5)外表面,称量(精确至 0.1 mg)。用微量吸液器(5.6)吸取 0.05 mL 内标溶液(4.5)加入试管中,称量(精确至 0.1 mg),计算出加入试管(5.5)中内标溶液(4.5)的质量。

8.3.6 充分混匀,调整好旋转仪并把试管(5.5)放置于测定仪(5.8)中,旋转试管(5.5)。

8.4 记录光谱

8.4.1 调整好测定仪至最佳状态,以得到合适的光谱。对于傅立叶变换(FT)仪,建议弛豫时间至少为 15 s。

8.4.2 TSPSA 的甲基信号在 0 处,故采用 -0.5×10^{-6} 至 $+6 \times 10^{-6}$ 的波谱范围。

8.4.3 对于傅立叶变换—核磁共振波谱仪,将 FID(自由感应衰减)变换成光谱,并在相位校正后开始子程序的积分。

8.4.4 在基线校正后,测出来源于羟丙基官能团中的甲基团在 $+1.2 \times 10^{-6}$ 和 TSPSA 中的甲基团在 0 下的双重线间的峰面积。

9 结果计算

干燥后样品中羟丙基含量 w_h 以干淀粉计,数值用 % 表示,按式(1)计算:

$$w_h = \frac{3A_h}{A_{is}} \times \frac{w_{is} \times m_{is}}{M_{is}} \times M_h \times \frac{100}{m} \times \frac{100}{100 - w_m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

A_h ——羟丙基的甲基基团峰面积;

A_{is} ——内标样 TSPSA 中甲基基团峰面积;

3——TSPSA 中甲基基团数;

w_{is} ——内标样 TSPSA 溶液(4.5)的质量分数,单位为毫克每克(mg/g);

m_{is} ——NMR 试管中内标溶液的质量(见 8.3.5),单位为克(g);

M_{is} ——TSPSA 的摩尔质量, $M_{is}=218$ g/mol;

M_h ——羟丙基基团的摩尔质量, $M_h=59$ g/mol;

m ——NMR 试管中洗涤并干燥后试样的质量(见 8.3.1),单位为毫克(mg);

w_m ——洗涤并干燥后试样的水分质量分数(见 8.2),%。

实验结果精确至 0.1%(按质量分数计)。

10 精密度

10.1 实验室内的测试

附录 A 是该方法实验室测量精密度的细目,给定的浓度范围和基质不同,得到的实验数值不同。

10.2 重复性

在很短的时间间隔内,在同一实验室中由同一实验者采用同样的仪器、同样的材料、同样的方法进行的两个独立的实验结果绝对差值不应超过给定的重复性限(r)或由表 1 推导出的数值的 5%。

10.3 再现性

在不同实验室由不同实验者采用不同仪器、相同材料、相同方法进行的两个独立实验得到的结果的绝对差值不应超过给定的再现性限(R)或由表 1 推导出的数值的 5%。

表 1 重复性限 r 和再现性限 R

平均羟丙基含量/(%)(质量分数)	重复性限 r /(%)(质量分数)	再现性限 R /(%)(质量分数)
0.82	0.31	0.48
3.35	0.98	0.98
3.60	0.76	0.95
5.80	0.70	1.72
6.40	2.33	2.59

11 实验报告

实验报告要列出:

——完全检测试样必需的所有信息;

——取样方法;

——实验方法;

——本标准所有未列出的操作环节或非必要的操作环节以及任何偶然可能影响实验结果的环节。
得到的实验结果或进行重复性实验而得到的两种实验结果。

附 录 A
(资料性附录)
实验室测试结果

十个实验室按本标准进行实验,对马铃薯淀粉、蜡质玉米淀粉、天然交联玉米淀粉和蜡质交联玉米淀粉的五个不同试样分别进行实验。

所有实验结果根据 GB/T 6379^[1] 经统计分析得出,给出的精确数值如表 A.1 所示。

表 A.1 实验室间测试统计数据

参 数	样 品 ^a				
	1	2	3	4	5
消除异常数据后的实验室数目	9	9	9	9	9
有异常数据的实验室数目	1	1	1	1	1
可接受的实验结果	18	18	18	18	18
平均总的羟丙基含量/(%)(质量分数)	5.8	3.35	0.82	3.60	6.40
重复性标准偏差 S_r /(%)(质量分数)	0.25	0.34	0.11	0.27	0.82
重复性变异系数/(%)	4.3	10.3	13.4	7.45	12.9
重复性限 $r[r=2.8\times S_r]$ /(%)(质量分数)	0.70	0.98	0.31	0.76	2.33
再现性标准偏差 S_R /(%)(质量分数)	0.61	0.34	0.17	0.34	0.91
再现性变异系数/(%)	10.4	10.3	21.0	9.36	14.3
再现性限 $R[R=2.8\times S_R]$ /(%)(质量分数)	1.72	0.98	0.48	0.95	2.59
^a 1. 蜡质淀粉醚及其复合物; 2. 马铃薯淀粉醚; 3. 酸解玉米淀粉醚; 4. 蜡质淀粉醚及其复合物; 5. 蜡质淀粉醚及其复合物。					

参 考 文 献

- [1] GB/T 6379—1986 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性.
 - [2] GB/T 6379.1—2004 测定方法和结果的准确度(正确度与精密度) 第一部分:总则和定义.
 - [3] GB/T 6379.2—2004 测定方法和结果的准确度(正确度与精密度) 第二部分:确定标准测量方法重复性和再现性基本方法.
-