



中华人民共和国国家标准

GB/T 20377—2006/ISO 11215:1998

变性淀粉 乙酰化二淀粉己二酸酯中 己二酸含量的测定 气相色谱法

Modified starch—Determination of adipic acid content of acetylated
di-starch adipates—Gas chromatographic method

(ISO 11215:1998, 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 乙酰化二淀粉己二酸酯中
己二酸含量的测定 气相色谱法
GB/T 20377—2006/ISO 11215:1998

*

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 16 千字
2006年11月第一版 2006年11月第一次印刷

*

书号: 155066·1-28229 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

前 言

本标准等同采用 ISO 11215:1998《变性淀粉——乙酰化二淀粉己二酸酯中己二酸含量的测定——气相色谱法》(英文版),其内容和结构与 ISO 11215:1998 一致。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 均为资料性附录。

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、张燕萍、洪雁、陈洪兴、钟立满、王旭、秦海丽、周心怡。

变性淀粉 乙酰化二淀粉己二酸酯中 己二酸含量的测定 气相色谱法

1 范围

本标准规定了气相色谱法测定乙酰化二淀粉己二酸酯中己二酸总量和游离量的测定方法。

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

将待测样品分散在适当浓度的氢氧化钠溶液中，使己二酸从淀粉中彻底水解出来；经过酸化后，用乙酸乙酯将游离的己二酸萃取出来；除去乙酸乙酯，并将干燥残留物甲硅烷基化。将样品注射到带有毛细管柱的气相色谱仪。采用庚二酸作为内标物。

用水将游离的己二酸从淀粉中萃取出，酸化萃取液，然后用乙酸乙酯萃取水中的游离己二酸。

甲硅烷基化后用气相色谱仪按上述方法测定。

4 试剂和材料

本实验中所使用的试剂均为分析纯。

4.1 水：所用的水需符合 GB/T 6682 规定的三级以上。

4.2 蜡质玉米淀粉：商品级。

注：因为市场上销售的大部分淀粉己二酸酯的原料为蜡质玉米淀粉，所以选择蜡质玉米淀粉作为基准。如果合适，也可以采用其他原淀粉代替。

4.3 己二酸($C_6H_{10}O_4$)溶液： $\rho=50.0\text{ mg/L}$ 。

4.4 庚二酸($C_7H_{12}O_4$)溶液： $\rho=50.0\text{ mg/L}$ 。

4.5 氢氧化钠(NaOH)溶液： $c=4\text{ mol/L}$ 。

4.6 盐酸(HCl)溶液： $c=12\text{ mol/L}$ 。

4.7 乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)。

4.8 氮气：纯度 99%。

4.9 乙腈。

4.10 甲硅烷基化试剂：双(三甲基甲硅烷基)三氟乙酰胺(BSTFA)，其中包含 1% 三甲基氯硅烷(TMCS)。

4.11 氦气：纯度 99.999 9%(如 N60 级)。

4.12 氢气：纯度 99.99%(如 N400 级或更高级)。

4.13 空气：纯度 99.999%(如 S 级)。

5 仪器

5.1 玻璃反应试管：100 mm×16 mm，带有旋盖，内衬有聚四氟乙烯(PTFE)材质，采用橡胶密封，能够

抵抗浓盐酸(4.6)的侵蚀。

5.2 可调移液器:量程 1.00 mL~5.00 mL,精确到 0.01 mL。

注:移液器在使用前应进行校正,检验是否符合制造公差。

5.3 旋转振荡器。

5.4 巴氏移液管。

5.5 加热装置:温度可保持在 $30^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

5.6 气化装置:根据溶液特点,选择氮气流。

5.7 超声波水浴:功率 120 W。

5.8 气相色谱仪:安装有毛细管柱,同时配有火焰离子化检测器和微机积分仪。色谱条件参见附录 A。

5.9 试验筛:孔径为 800 μm 。

5.10 螺旋式磨粉机。

5.11 实验室离心机:可在 1 100 g 离心力下工作。

6 取样

要求样品具有代表性,同时在运输或贮藏过程中不发生任何损伤或变化。

7 样品的制备

将样品过孔径为 800 μm 的筛子(5.9)。如果样品不能通过筛子,需用螺旋式磨粉机(5.10)研磨,至其全部通过 800 μm 筛子。充分混匀样品。

8 操作方法

8.1 己二酸总量的校正

8.1.1 称取 4 份约 50 mg 蜡质玉米淀粉(4.2)(精确至 0.000 1g),分别置于 4 个玻璃反应试管中(5.1)。

8.1.2 用移液管(5.2)吸取 1.00 mL、0.75 mL、0.50 mL 和 0.25 mL 己二酸溶液(4.3)分别放入这 4 个玻璃反应试管中。

8.1.3 在每个试管中分别加水(4.1)至溶液总体积为 1.5 mL,然后在每个试管中加入 1.00 mL 庚二酸溶液(4.4)。使每个试管中都含有 50 μg 庚二酸,同时分别含有 50.0 μg 、37.5 μg 、25.0 μg 和 12.5 μg 己二酸。

注:庚二酸溶液中可能含有少量己二酸,因此应准备第 5 支相同的试管,但不要加入己二酸溶液(4.3)。

8.1.4 轻轻摇动试管,直至淀粉完全分散。然后加入 2.5 mL 氢氧化钠(NaOH)溶液(4.5)。

8.1.5 密封试管,并置于旋转振荡器(5.3)中振荡 5 min。

8.1.6 取下试管,在冷却条件下,加入 1.0 mL 盐酸溶液(4.6),混合均匀。

8.1.7 加入 5 mL 乙酸乙酯(4.7),封紧试管,并剧烈振荡 1 min。

8.1.8 静置试管,直至溶液清晰分层。用巴氏移液管(5.4)将上清液(乙酸乙酯层)转移到一个干净的具有螺丝塞的试管中。

注:不要将水层混入有机溶剂层。

8.1.9 将试管置于 30°C 加热装置(5.5)中,用气化装置(5.6)在氮气流下(4.8)将乙酸乙酯彻底蒸发掉。

8.1.10 重复 8.1.7~8.1.9 步骤至少三次,将干燥残留物收集到同一个试管中。

8.1.11 将干燥残留物溶解在 0.6 mL 乙腈(4.9)中,并将试管封闭好,放于超声波水浴(5.7)中均质 2 min。

8.1.12 加入 0.3 mL 甲基硅烷化试剂(4.10),再将试管封好,并在超声波水浴中均质 2 min。

- 8.1.13 将试管置于 30℃ 加热装置(5.5)中,反应 30 min,使样品完全衍生化。
- 8.1.14 吸取 0.5 μL 溶液注射到气相色谱仪中,详见附录 A 中的色谱操作条件。
- 8.2 己二酸总量的测定
- 8.2.1 称取约 50 mg 待测样品(蜡质玉米淀粉(4.2))(精确至 0.000 1 g),置于玻璃反应试管中(5.1)。
- 8.2.2 加入 1.5 mL 水(4.1)和 1.00 mL 庚二酸溶液(4.4),摇匀。
- 8.2.3 其余步骤参照 8.1.4~8.1.14。
- 8.3 己二酸游离量的校正
- 8.3.1 称取 4 份约 500 mg 蜡质玉米淀粉(4.2)(精确至 0.000 1 g),分别置于 4 个玻璃反应试管中(5.1)。
- 8.3.2 用移液器(5.2)吸取 1.00 mL、0.75 mL、0.50 mL 和 0.25 mL 己二酸溶液(4.3)分别放入这 4 个玻璃反应试管中。
- 8.3.3 在每个试管中分别加水(4.1)至溶液总体积为 4.0 mL,在每个试管中加入 1.00 mL 庚二酸溶液(4.4)。使每个试管中都含有 50 μg 庚二酸,以及分别含有 50.0 μg、37.5 μg、25.0 μg 和 12.5 μg 己二酸。
- 注:庚二酸溶液可能含有少量己二酸,因此应准备第 5 支相同的试管,但不要加入己二酸溶液(4.3)。
- 8.3.4 密封试管,置于振荡器中振荡 16 h。
- 8.3.5 取下试管,在离心机(5.11)上以 1 100 g 离心力下离心 5 min。
- 8.3.6 将澄清的上清液转移到一个干净的玻璃反应试管中(5.1),加入 50 μL 浓盐酸(4.6)和 5 mL 乙酸乙酯(4.7)。
- 8.3.7 试管封紧,并剧烈振荡 1 min。
- 8.3.8 其余步骤参照 8.1.8~8.1.14。
- 8.4 己二酸游离量的测定
- 8.4.1 称取约 500 mg 被测样品(精确至 0.000 1 g),置于玻璃反应试管中(5.1)。
- 8.4.2 加入 4.0 mL 水(4.1)和 1.00 mL 庚二酸溶液(4.4),摇匀。
- 8.4.3 其余步骤参照 8.3.4~8.3.8。
- 8.5 水分含量
- 按照 ISO 1666 标准测定样品的水分含量。

9 结果计算

9.1 校正图

测定庚二酸和己二酸的保留时间,并测定校正溶液(8.1.3)中各组分的峰面积,参见附录 B 的色谱图。

将加到蜡质玉米淀粉中的己二酸的不同质量(μg)标在 X-轴上,相应地,把己二酸对庚二酸的峰面积之比标在 Y-轴上。通过线性回归法,画出工作曲线。

对于每一个样品,计算出己二酸的峰面积与庚二酸的峰面积之比,从而从曲线中查出己二酸的质量。

9.2 己二酸总量和游离量的计算

以干淀粉计,运用下面的式(1)计算己二酸总量和游离量:

$$w_a = \frac{m_a}{m} \times \frac{100}{(100 - w_m)} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_a ——被测样品的己二酸含量(干基),单位为毫克每千克(mg/kg);

m_a ——从曲线(9.1)中读出的己二酸质量,单位为微克(μg);

m ——被测样品的质量,单位为克(g);

w_m ——被测样品(见 8.5)的水分质量分数,%。

结果精确至 1 mg/kg。

9.3 己二酸结合量的计算

己二酸总量减去游离量即为己二酸结合量。

10 精密度

10.1 实验室内的实验

对于这一方法实验室间测定的精密度具体细节参见附录 C,实验室内测得的数据在样品浓度以一定的梯度变化和矩阵变化时不适用。

10.2 重复性

在很短的时间间隔内,在同一实验室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实验结果的绝对差值不应超过表 1 所列的重复性限(r)的 5%。

表 1 重复性限(r)与再现性限(R)

己二酸总量平均值/(mg/kg)	r /(mg/kg)	R /(mg/kg)
90	5	33
386	21	91
405	7	114
430	22	142
659	36	175

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所得结果。绝对差值不应超过表 1 所列的再现性限(R)的 5%。

11 实验报告

实验报告应详细说明:

- 样品完整识别须用的必要资料;
- 取样方法;
- 实验方法;
- 获得的实验结果;
- 若重复性已被核对,最后获得的结果。

还应提及在本标准中所有的未列出的或非必要的操作细节,还要写出任何偶然的可能影响实验结果的细节。

附录 A
(资料性附录)

典型的色谱仪工作条件

A.1 色谱柱

内径为 0.32 mm, 长度为 10 m; WCOT 熔融硅胶担体, 涂有 CP-SIL 5CB 固定相, 涂层厚度为 0.12 μm 。

A.2 操作条件

载气: 氮气(4.11):	25 kPa(0.25 bar);
氢气(4.12):	50 kPa(0.5 bar);
空气(4.13):	100 kPa(1.0 bar)。

A.3 色谱仪工作条件

检测器: 300℃。

A.4 温度-时间程序

初始温度:	100℃;
保持时间:	1 min;
升温速率:	25℃/min;
最终温度:	290℃;
保持时间:	5 min;
冷却温度:	100℃。

注: 上述条件已经成功地应用于分析实验。

附 录 B
(资料性附录)
典型的色谱图

图 B.1 为一个乙酰化二淀粉己二酸酯玉米淀粉样品的典型色谱图。图中显示,己二酸衍生物的保留时间为 3.2 min,庚二酸的保留时间为 3.7 min.

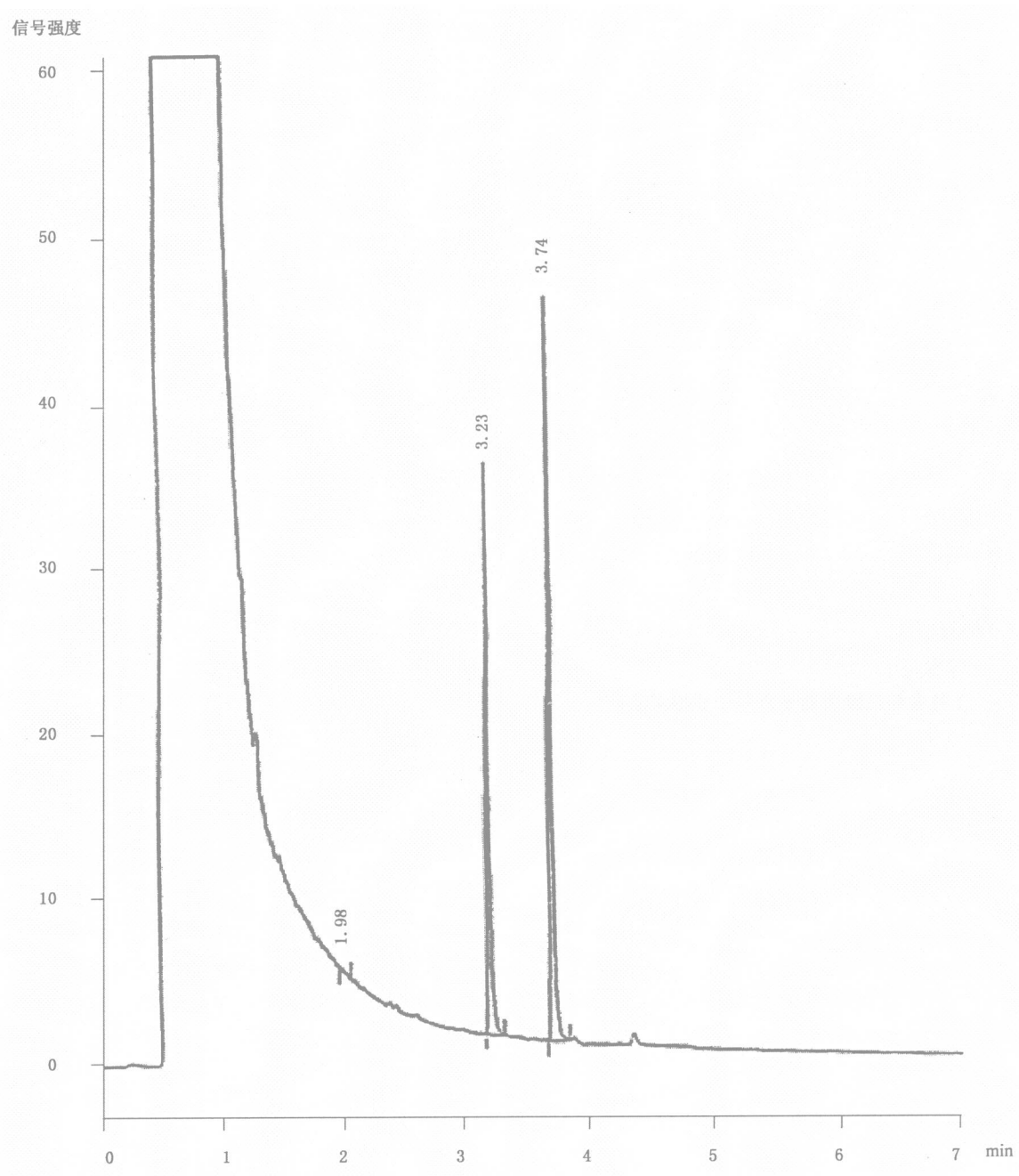


图 B.1 乙酰化二淀粉己二酸酯玉米淀粉样品的典型色谱图

附 录 C
(资料性附录)
实验室间实验结果统计

9 个实验室按本标准进行实验,对五个不同的乙酰化二淀粉己二酸酯样品(蜡质玉米淀粉为原料)分别进行测试。

获得的结果都是按照 GB/T 6379^[1] 进行统计分析,给出精确度的数据见表 C.1 和表 C.2。

表 C.1 己二酸总量的统计结果

参 数	样 品 ^a				
	1	2	3	4	5
消去异常数据后的实验室数目	9	9	9	8	8
有异常数据的实验室数目	0	0	0	1	1
可接受的实验结果	18	18	18	16	16
己二酸总量的平均值/(mg/kg)	430	386	659	90	405
重复性标准偏差 S_r /(mg/kg)	22	21	36	5	7
重复性变异系数/(%)	5.1	5.3	5.5	5.4	1.7
重复性限 $r(r=2.8\times S_r)$ /(mg/kg)	61	58	102	14	19
再现性标准偏差 S_R /(mg/kg)	50	32	62	12	40
再现性变异系数/(%)	11.7	8.4	9.4	13.0	10.0
重现性限 $R(R=2.8\times S_R)$ /(mg/kg)	142	91	175	33	114
注:参考文献[2]表明用此方法获得的结果精确度较高。					
^a 所有的乙酰化二淀粉己二酸酯样品的原料皆为蜡质玉米淀粉。					

表 C.2 己二酸游离量的统计结果

参 数	样 品 ^a				
	1	2	3	4	5
消去异常数据后的实验室数目	9	9	9	9	8
有异常数据的实验室数目	0	0	0	0	1
可接受的实验结果	18	18	18	18	16
己二酸游离量的平均值/(mg/kg)	33	110	17.8	14.6	100
重复性标准偏差 S_r /(mg/kg)	3.4	6.1	2.0	2.3	2.5
重复性变异系数/(%)	10.3	5.5	11.3	16.1	2.5
重复性限 $r(r=2.8\times S_r)$ /(mg/kg)	9.6	17.1	5.7	6.6	7.0
再现性标准偏差 S_R /(mg/kg)	11.4	29.3	6.0	6.0	31.2
再现性变异系数/(%)	35.0	26.7	33.7	41.0	31.2
再现性限 $R(R=2.8\times S_R)$ /(mg/kg)	32.4	82.8	17.0	17.0	88.3
^a 所有的乙酰化二淀粉己二酸酯样品的原料皆为蜡质玉米淀粉。					

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] Sanders P. And Brunt, K. 乙酰化交联淀粉中己二酸总量测定方法的改进, Starch/Stärke, 1994, 46(7):255-259.

[3] Sanders P. And Brunt, K. 己二酸酯交联淀粉中游离己二酸含量的气相色谱测定方法, Starch/Stärke, 1996, 48(11/12):448-452.



GB/T 20377-2006

版权专有 侵权必究

*

书号:155066 • 1-28229

定价: 10.00 元