



中华人民共和国国家标准

GB/T 14454.7—2008
代替 GB/T 14454.7~14454.9—1993

香料 冻点的测定

Fragrance/Flavor substances—Determination of freezing point

(ISO 1041:1973, Essential oils—Determination of freezing point, MOD)

2008-07-15 发布

2008-11-01 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

前 言

GB/T 14454《香料通用试验方法》由下列部分组成：

- 第1部分：香料 试样制备；
- 第2部分：香料 香气评定法；
- 第4部分：香料 折光指数的测定；
- 第5部分：香料 旋光度的测定；
- 第6部分：香料 蒸发后残留物含量的评估；
- 第7部分：香料 冻点的测定；
- 第11部分：香料 含酚量的测定；
- 第12部分：香料 微量氯测定法；
- 第13部分：香料 羰值和羰基化合物含量的测定；
- 第14部分：香料 标准溶液、试液和指示液的制备；
- 第15部分：黄樟油 黄樟素和异黄樟素含量的测定 填充柱气相色谱法。

本部分为 GB/T 14454 的第7部分。

本部分修改采用 ISO 1041:1973《精油 冻点的测定》。本部分与 ISO 1041:1973 相比，主要技术差异如下：

- 删除了 ISO 1041:1973 的取样方法；
- 增加了 7.1.3 中的注 1 和注 2；
- 增加了用冻点法测定精油及单离香料中黄樟油素含量、用邻甲酚冻点法测定精油及单离香料中桉叶素含量的方法。

本部分是对 GB/T 14454.7—1993《香料 冻点的测定》、GB/T 14454.8—1993《香料 桉叶素含量的测定 邻甲酚冻点法》、GB/T 14454.9—1993《香料 黄樟油素含量的测定 冻点法》的合并与修订。本部分与 GB/T 14454.7~14454.9—1993 相比，主要是增加了试验报告的相关内容。

本部分由中国轻工业联合会提出。

本部分由全国香料香精化妆品标准化技术委员会归口。

本部分由上海香料研究所负责起草。

本部分主要起草人：徐易、曹怡、金其璋。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 14454.7~14454.9—1993。

香料 冻点的测定

1 范围

GB/T 14454 的本部分规定了测定香料冻点、用冻点法测定香料中黄樟油素含量、用邻甲酚冻点法测定香料中桉叶素含量的方法。

本部分适用于香料冻点的测定,亦适用于对黄樟油素含量在 69% 以上的精油及单离香料中黄樟油素含量的测定和对桉叶素含量在 45.6% 以上的精油及单离香料中桉叶素含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 14454 的本部分的引用而成为本部分的条款。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部分。然而,鼓励根据本部分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部分。

GB/T 14454.1 香料 试样制备(GB/T 14454.1—2008,ISO 356:1996,MOD)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于 GB/T 14454 的本部分。

3.1

冻点 freezing point

香料在过冷下由液态转变为固态释放其熔化潜热时,所观察到的恒定温度或最高温度。

4 原理

缓慢并逐步冷却试样。当试样从液态转化为固态时,观察其温度的变化。

5 试剂(仅限于桉叶素含量的测定)

所用试剂均为分析纯试剂,水为蒸馏水或纯度相当的水。

5.1 邻甲酚,冻点不低于 30℃,使用时需经蒸馏,取 190℃~192℃之间的馏分,置于干燥具玻璃塞瓶中备用,使用前需与纯桉叶素(100%)按其相对分子质量比为 108.13:154.24(邻甲酚:桉叶素)混合后校核其冻点,应为 55.2℃。

5.2 无水硫酸钠。

5.3 桉叶素(100%),用无水硫酸钠干燥后备用。

6 仪器

实验室常用仪器,特别是下列仪器:

6.1 校正过的温度计,符合以下要求:

水银球长度:10 mm~20 mm;

水银球直径:5 mm~6 mm;

刻度:0.1℃。

这套温度计应允许可测量-20℃~+60℃之间的任何温度。

在有关香料产品标准中将指明特殊需要的温度计。

6.2 试管,直径约 20 mm,长约 100 mm。

6.3 厚壁试管,直径约 30 mm,长约 125 mm。

6.4 冻点测定装置(如图 1),包括一个容量约为 500 mL 的广口瓶,配有打孔的软木塞或橡皮塞,孔内塞入厚壁试管(6.3),用另一个打孔的软木塞或橡皮塞把试管(6.2)插入厚壁试管(6.3)中。将温度计(6.1)插入试管(6.2)中,并使其水银球中心部位在液体的中心。

6.5 搅拌器,用直径约 1 mm 不锈钢丝制成,一端弯曲成环形(见图 1)。

单位为毫米

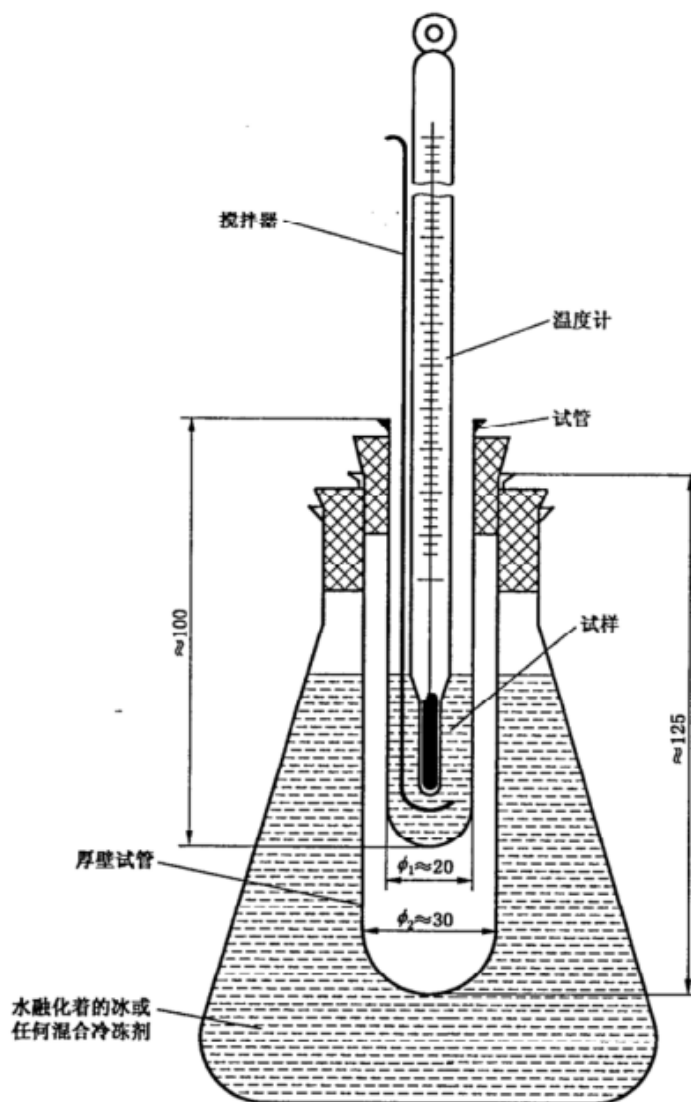


图 1 冻点测定装置图

6.6 锥形瓶,25 mL(用于桉叶素含量的测定)。

7 操作程序

7.1 冻点的测定

7.1.1 试样制备

按 GB/T 14454.1 的要求。

7.1.2 初步试验

如有需要,先将试样温热融化。在试管(6.2)内冷却几毫升待测试样,用搅拌器搅拌直到凝固冻结。

记下此时的温度,并置于冷处。

7.1.3 冻点测定

为了达到比初步试验中观察到的温度低 5℃ 的温度要求,在广口瓶(见 6.4)内加入水、融化中的冰或任何适当的混合冷冻剂。装好厚壁试管(6.3)。

在试管(6.2)中加入 10 mL 试样(需要时加以融化)。插入温度计并小心地把试样冷却到初步试验中所得出的温度,立即把试管(6.2)插入厚壁试管(6.3)中,使温度再降低 2℃。

必要时,试样中可加入微量从初步试验中得到的固体试样作为晶种。用搅拌器连续搅拌,引起试样结晶,待温度回升,停止搅动。注意避免析出的颗粒粘附在管壁上。仔细观察温度的变化。

当温度对时间曲线上温度显示出最大值,或至少 1 min 保持不变时,记下所观察到的温度。

从装置中取出试管(6.2),重新液化该试样。重复测定,直至连续两次的测试结果之差不超过 0.2℃。

取最后两次读数的平均值为最终值。

注 1: 个别产品在测定冻点时,当温度开始回升,仍应继续搅拌,不可停止,否则冻点要偏低,例如苯甲酸苄酯等,将在有关香料产品标准中指出。

注 2: 有双冻点的产品,要测定双冻点,将在有关香料产品标准中指出。

7.2 黄樟油素含量的测定

按 7.1 测定试样的冻点,测定时应加入微量的晶种。按表 1 换算成黄樟油素的含量。

表 1 黄樟油素含量换算表(以质量分数计)

温度/℃	温度及黄樟油素含量									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
2	—	—	—	—	69.1	69.4	69.8	70.2	70.5	70.9
3	71.2	71.6	72.0	72.3	72.6	73.0	73.4	73.7	74.0	74.4
4	74.8	75.1	75.4	75.8	76.2	76.6	76.9	77.3	77.6	78.0
5	78.3	78.7	79.0	79.4	79.7	80.1	80.4	80.8	81.2	81.5
6	81.9	82.2	82.6	83.0	83.3	83.6	84.0	84.3	84.7	85.0
7	85.4	85.8	86.1	86.4	86.8	87.2	87.5	87.9	88.2	88.6
8	89.0	89.3	89.6	90.0	90.3	90.6	91.0	91.4	91.8	92.1
9	92.4	92.8	93.1	93.4	93.8	94.2	94.6	94.9	95.2	95.6
10	96.0	96.3	96.6	97.0	97.4	97.8	98.1	98.4	98.8	99.1
11	99.5	99.8	—	—	—	—	—	—	—	—

7.3 桉叶素含量的测定

7.3.1 桉叶素含量在 50% 以上的试样

准确称取 $2.1 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 邻甲酚(5.1)置于试管¹⁾(6.2)中,再称入经无水硫酸钠干燥的试样 $3 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$,将试管(6.2)插入厚壁试管(6.3)中,插入温度计(6.1),搅拌至完全凝固²⁾,记下回升到最高点的温度。

取出试管(6.2)置热水中搅动³⁾,待试样融化后,再将试管(6.2)插入厚壁试管(6.3)中,并将厚壁试管(6.3)置于广口瓶(见 6.4)中,瓶内盛低于预计冻点 $5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 的水。当冷却至试管(6.2)中有些微结晶,或已冷却至预计冻点时,即加速搅拌,使其迅速凝固。记下回升至最高点的温度。

从装置中取出试管(6.2),重新液化该试样。重复测定,直至连续两次的测试结果之差不超过 0.1°C 。

7.3.2 桉叶素含量在 50% 以下的试样

准确称取经无水硫酸钠干燥的试样和桉叶素(5.3)各 $5 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$,置于锥形瓶(6.6)中混合,称取邻甲酚(5.1) $2.1 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$ 和上述混合试样 $3 \text{ g} \pm 0.001 \text{ g}$,按 7.3.1 测定冻点。

8 结果的表述

8.1 冻点

试验结束时所观察到的最高温度即为冻点,用 $^\circ\text{C}$ 表示。精确到 0.1°C 。

平行试验结果允许差为 0.2°C 。

8.2 黄樟油素含量

测得冻点后,按表 1 换算成黄樟油素的含量。

平行试验结果允许差为 1%。

8.3 桉叶素含量

8.3.1 桉叶素含量在 50% 以上的试样,测得冻点后,按表 2 换算成桉叶素的含量。

表 2 桉叶素含量换算表(以质量分数计)

温度/ $^\circ\text{C}$	温度及黄樟油素含量									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
24	45.6	45.7	45.9	46.0	46.1	46.3	46.5	46.5	46.6	46.8
25	46.9	47.0	47.2	47.3	47.4	47.6	47.7	47.8	47.9	48.1
26	48.2	48.3	48.5	48.6	48.7	48.9	49.0	49.1	49.2	49.4
27	49.5	49.6	49.8	49.9	50.0	50.2	50.3	50.4	50.5	50.7
28	50.8	50.9	51.1	51.2	51.3	51.5	51.6	51.7	51.8	52.0
29	52.1	52.2	52.4	52.5	52.6	52.8	52.9	53.0	53.1	53.3
30	53.4	53.5	53.7	53.8	53.9	54.2	54.2	54.3	54.4	54.6
31	54.7	54.8	55.0	55.1	55.2	55.4	55.5	55.6	55.7	55.9
32	56.0	56.1	56.3	56.4	56.5	56.7	56.8	56.9	57.0	57.2
33	57.3	57.4	57.6	57.7	57.8	58.0	58.1	58.2	58.3	58.5
34	58.6	58.7	58.9	59.0	59.1	59.3	59.4	59.5	59.6	59.8
35	59.9	60.0	60.2	60.3	60.4	60.6	60.7	60.8	60.9	61.1
36	61.2	61.3	61.5	61.6	61.7	61.9	62.0	62.1	62.2	62.4

1) 所用的仪器均需非常干燥。

2) 在结晶析出前,就应开始搅动,否则当试管中有微量结晶析出,逐渐凝固时会放出部分热量,使测定结果偏低。

3) 用热水融化时,水温不得高于其冻点 $10^\circ\text{C} \sim 15^\circ\text{C}$,并注意防止水分侵入。

表 2 (续)

温度/℃	温度及黄樟油素含量									
	.0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
37	62.5	62.6	62.8	62.9	63.0	63.2	63.3	63.4	63.5	63.7
38	63.8	63.9	64.1	64.2	64.4	64.5	64.6	64.8	64.9	65.1
39	65.2	65.4	65.5	65.7	65.8	66.0	66.2	66.3	66.5	66.6
40	66.8	67.0	67.2	67.3	67.5	67.7	67.9	68.1	68.2	68.4
41	68.6	68.8	69.0	69.2	69.4	69.6	69.7	69.9	70.1	70.3
42	70.5	70.7	70.9	71.0	71.2	71.4	71.6	71.8	71.9	72.1
43	72.3	72.5	72.7	72.9	73.1	73.3	73.4	73.6	73.8	74.0
44	74.2	74.4	74.6	74.8	75.0	75.2	75.3	75.5	75.7	75.9
45	76.1	76.2	76.5	76.7	76.9	77.0	77.2	77.4	77.6	77.8
46	78.0	78.2	78.4	78.6	78.8	79.0	79.2	79.4	79.6	79.8
47	80.0	80.2	80.4	80.6	80.8	81.1	81.3	81.5	81.7	81.9
48	82.1	82.3	82.5	82.7	82.9	83.2	83.4	83.6	83.8	84.0
49	84.2	84.4	84.6	84.8	85.0	85.3	85.5	85.7	85.9	86.1
50	86.3	86.6	86.8	87.1	87.3	87.6	87.8	88.1	88.3	88.6
51	88.8	89.1	89.3	89.6	89.8	90.1	90.3	90.6	90.8	91.1
52	91.3	91.6	91.8	92.1	92.3	92.6	92.8	93.1	93.3	93.6
53	93.8	94.1	94.3	94.6	94.8	95.1	95.3	95.6	95.8	96.1
54	96.3	96.6	96.9	97.2	97.5	97.8	98.1	98.4	98.8	99.0
55	99.3	99.7	100.0	—	—	—	—	—	—	—

8.3.2 按叶素含量在 50% 以下的试样,测得冻点后,按表 2 换算成混合试样按叶素的含量,按式(1)计算试样中按叶素含量 x ,数值以 % 表示:

$$x = 2 \times (A - 50\%) \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

A ——混合试样从表 2 中查出的按叶素的含量。

平行试验结果允许差为 0.5%。

9 试验报告

试验报告应包括:

- 所用的测试方法;
- 所得到的测试结果;
- 如果重复性已得到核实,最后所得到的结果。

试验报告还应该说明本部分中未规定的任何操作条件或被认为可选用的操作条件,以及可能影响测试结果的任何事件。

试验报告应包括对样品的完全鉴别所需要的所有详情。