

进出口工业脂肪酸及其制品的属性鉴定

尹桂林, 张雪琰, 蔡雪, 牛增元, 孙忠松, 周龙龙

(青岛海关技术中心, 山东 青岛 266002)

摘要:采用红外光谱法、气相色谱-质谱联用法、气相色谱法、X射线荧光光谱法、滴点测定法和黏度测定法等多种定性定量及理化参数测定技术, 对不同种类和含量的进出口工业脂肪酸及其制品进行属性鉴定研究。讨论了样品不同的检测结果在《进出口税则》商品归类中的应用, 并结合工业脂肪酸及其制品的报关商品实例, 阐述了该类商品的海关化验步骤和归类过程, 可为工业脂肪酸及其制品的定性鉴别、定量分析以及进出口商品归类提供技术参考。

关键词:工业脂肪酸; 属性鉴定; 商品归类; 进出口

中图分类号: TQ646; F767.9 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)10-0137-04

Identification of import and export industrial fatty acids and their products

YIN Guilin, ZHANG Xueyan, CAI Xue, NIU Zengyuan,
SUN Zhongsong, ZHOU Longlong

(Technology Center of Qingdao Customs, Qingdao 266002, Shandong, China)

Abstract: Different types and contents of import and export industrial fatty acids and their products were qualitatively and quantitatively determined by infrared spectrometry, gas chromatography - mass spectrometry, gas chromatography, X-ray fluorescence spectrometry, dropping point measurement and rotating viscometry measurement, and these test results were used for the products' classification under *Import and Export Tariff*, also the application examples of customs commodity were provided so as to provide technical references for the identification of industrial fatty acid and their products as well as the import and export commodity classification.

Key words: industrial fatty acids; identification; commodity classification; import - and - export

脂肪酸及其制品作为重要的食品工业原料^[1-2]和油脂化工的基础原料^[3], 具有使用数量大、品种多、应用范围广的特点。工业脂肪酸包括中短链脂肪酸(C₄~C₁₂)、长链脂肪酸(C₁₄~C₁₈)和超长链脂肪酸(C₂₀~C₂₆), 工业上常见的脂肪酸品种除硬脂酸和油酸外, 还有月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸及亚油酸等, 工业脂肪酸的制品包括脂肪酸盐(钠盐、镁盐、钙盐、锌盐和锰盐等)和脂肪酸酯(甘油酯、异辛酯、季戊四醇酯)等。工业脂肪酸及其制品通常作为洗涤剂^[4]、润滑剂^[5]、增稠剂^[6]、表面活性剂^[7-8]、脱

模剂^[9]、活化剂^[10]、增塑剂^[11]、营养物质^[12]等被广泛应用于日用化工、纺织、涂料、制药、食品和化妆品等领域。近年来工业脂肪酸及其制品还被广泛应用于生物柴油^[13-14]、新型缓蚀剂^[15]、环保型清洁剂^[16]以及能源储存的相变原料^[17]等新兴行业。

不同碳链长度和纯度的脂肪酸及其制品的性质不同, 应用领域也差别较大。在进出口贸易和商品归类中, 不同的脂肪酸及其制品在进出口税则中适用不同的税则号列, 参见图1。不同税则号列的关税税率差别较大, 如《进出口税则(2021年版)》中商品编码为29157010项下的商品进口税率为7%, 而38231100项下的商品进口税率为16%, 同一货物由于申报不同的商品编码, 进而导致企业在进口商品报关时, 缴纳不同的关税数额, 可见工业脂肪酸及其制品的准确定性鉴别和定量分析对于企业利益影响很大。但是, 目前国内外对于工业脂肪酸及其

收稿日期: 2021-01-27; 修回日期: 2021-06-22

基金项目: 海关总署科研项目(2020HK249); 青岛海关科研项目(QK201933/QK202006)

作者简介: 尹桂林(1988), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为进出口商品属性鉴定(E-mail) 765019537@qq.com。

通信作者: 牛增元, 研究员(E-mail) zyniuqd@163.com。

制品尚未建立较为全面的分析方法和标准,这方面的研究在进出口贸易、报关、口岸监管、企业产品及原材料质量控制和市场监管工作中显得尤为迫切。

本研究旨在建立一种准确鉴别不同种类和组成的工业脂肪酸及其制品的方法,并针对不同的脂肪酸及其制品进行商品归类方面的探讨。

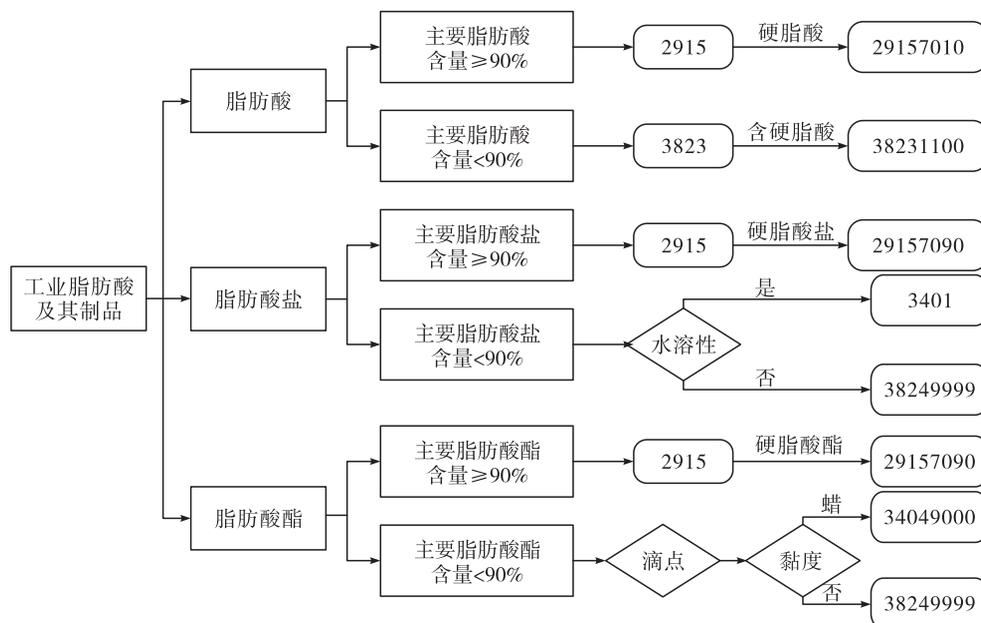


图1 不同属性的工业脂肪酸及其制品在《进出口税则》中的商品归类

1 样品的定性定量分析

1.1 实验材料

样品,海关抽检;甲醇、正己烷(色谱纯),德国CNW公司;浓硫酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;KBr(光谱纯),美国Sigma公司;实验用水均为去离子水。

Agilent 7890B 气相色谱仪(配有FID);Thermo Trace 1310 ISQ LT 气相色谱-质谱联用仪(配有EI);Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪;Axios max 波长色散型X射线荧光光谱仪,荷兰Panalytical公司;WQD-1A型滴点软化点测定仪;旋转黏度计,美国Brook Field公司;HSG电热恒温水浴锅;CP-A225D赛多利斯分析天平;玛瑙研钵;红外压片机。

1.2 定性定量分析

1.2.1 红外光谱法定性分析

将适量待测样品粉末加入KBr,用玛瑙研钵充分研磨均匀。将上述混合物用红外压片机进行压片,以同样的方法压制KBr空片,待测。将所得的KBr片置于红外光谱仪样品舱中,扣除KBr空片背景后,采集红外光谱图。

测试条件为波数范围 $4\ 000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数32次。

1.2.2 气相色谱-质谱法定性分析

1.2.2.1 样品制备

取0.1 g样品于50 mL具塞玻璃管中,加入5

mL甲醇、5 mL正己烷,水浴加热溶解,滴加0.1 mL浓硫酸,充分混匀,30℃下反应40 min后加入5 mL蒸馏水,剧烈摇动萃取,静置分层,取上层有机相,待分析。

1.2.2.2 气相色谱-质谱参考条件

DB-35MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温采用程序升温,初始温度60℃,以15℃/min速率升温至180℃,保持2 min,再以5℃/min速率升温至210℃,保持5 min,再以1℃/min速率升至250℃,保持2 min;载气为氦气(纯度≥99.999%),流速1.2 mL/min;进样口温度280℃;进样量1 μL;分流比40:1;质谱接口温度250℃;电子轰击电离源(EI);电离能量70 eV;离子源温度250℃。

1.2.3 气相色谱法定量分析

1.2.3.1 样品制备

样品制备方法参考1.2.2.1。

1.2.3.2 气相色谱参考条件

DB-35MS石英毛细管柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm);柱温采用程序升温,初始温度60℃,以15℃/min速率升温至180℃,保持2 min,再以5℃/min速率升温至210℃,保持5 min,再以1℃/min速率升至250℃,保持2 min;进样口温度280℃;进样量1 μL;检测器温度280℃;载气为氦气(纯度≥99.999%),流速1.0 mL/min;燃气为氢气,

流速 30 mL/min;助燃气为空气,流速 400 mL/min。

1.2.4 X 射线荧光光谱法分析

选取直径 30 mm 的塑料环模具,在模具中添加样品,进行压片。压片机的工作条件为压力 10 t,保压时间 5 s。测定条件为真空状态,Rh 靶,4 kW 端窗陶瓷光管,电压 40 kV,电流 95 mA,Super Q 5.0 分析软件。

1.2.5 滴点测定

采用滴点软化点测定仪进行测定,测定条件为升温速率 2 °C/min,脂杯落孔直径 6.35 mm,重球直径 8 mm。

1.2.6 黏度测定

采用旋转黏度计进行测定,测定条件为选择 LV-02 号转子,转速为 30 r/min。

2 属性鉴定

2.1 检测结果分析

2.1.1 红外光谱法检测

获得待测样品的红外光谱图后,通过仪器自带的商业谱库检索,通过与谱库中的已知化合物的标准红外吸收光谱谱图对比,判断样品属于具体何种工业脂肪酸,还是脂肪酸的金属盐或是酯化物。

2.1.2 气相色谱-质谱法检测

通过仪器自带的 NIST 谱库,对获得的色谱峰进行检索,将样品色谱峰对应的质谱碎片离子的质荷比与谱库中标准品的质谱图对比,从而定性目标化合物。

2.1.3 气相色谱法检测

各碳数脂肪酸色谱峰达到良好分离,根据气质联用仪的定性结果和出峰顺序,在气相色谱图中采用面积归一法定量。

2.1.4 X 射线荧光光谱法检测

若样品通过红外光谱法判定为脂肪酸盐,可通过波长色散型 X 射线荧光光谱法对脂肪酸盐的种类进行定性分析。

2.1.5 滴点与黏度检测

若样品通过红外光谱法判定为脂肪酸酯,气相色谱-质谱联用法定性分析及气相色谱面积归一法定量分析结果显示样品中主要脂肪酸酯含量均低于 90% 时,则需进一步检测样品的滴点和温度高出滴点 10 °C 时的黏度。

2.2 检测结果用于商品归类中的讨论

2.2.1 样品主要组分为脂肪酸时的商品归类

若样品的红外光谱法定性结果为脂肪酸,气相色谱-质谱法定性分析及气相色谱面积归一法定量分析结果显示样品中主要脂肪酸含量大于等于 90% 时,该样品归入进出口税则品目 2915 项下;若

样品中主要脂肪酸含量低于 90% 时,该样品归入进出口税则品目 3823 项下。

2.2.2 样品主要组分为脂肪酸盐时的商品归类

若样品的红外光谱法的定性结果为脂肪酸盐,气相色谱-质谱法定性分析及气相色谱面积归一法定量分析结果显示样品中主要脂肪酸盐含量大于等于 90% 时,该样品归入进出口税则品目 2915 项下;若样品中主要脂肪酸盐含量低于 90% 时,则需进一步验证样品的水溶性,当样品溶于水时,归入进出口税则品目 3401 项下,当样品不溶于水时,归入进出口税则品目 3824 项下。

2.2.3 样品主要组分为脂肪酸酯时的商品归类

若样品的红外光谱法的定性结果为脂肪酸酯,气相色谱-质谱法定性分析及气相色谱面积归一法定量分析结果显示样品中主要脂肪酸酯含量大于等于 90% 时,该样品归入进出口税则品目 2915 项下;若样品中主要脂肪酸酯含量低于 90% 时,则需进一步检测样品的滴点和黏度:当样品的滴点在 40 °C 以上,且在温度高出滴点 10 °C 时用旋转黏度计测定其黏度不超过 10 Pa·s,则符合人造蜡属性,将其归入进出口税则品目 3404 项下,否则归入进出口税则品目 3824 项下。

3 应用实例

3.1 硬脂酸 1895

上海某公司向海关申报进口一宗货物,申报货物名称为“硬脂酸 1895”,产品用于生产硬脂酸盐,作为食品稳定剂和表面活性剂,产品成分为 C18:0 (97.1%)、C16:0 (1.6%)、C18:1 (0.3%) 和其他 (1.0%),生产工艺流程为:①从原料植物棕榈果中提取棕榈油,从棕榈油中提取棕榈仁油;②在棕榈仁油中加入分解剂,水解得到粗脂肪酸;③经水洗、蒸馏、脱色,即得成品硬脂酸,申报商品编号为 2915701000。现场海关查验时,认为商品“硬脂酸”一般为多种脂肪酸的混合物,且该宗货物从棕榈果中提取,一般含有较多棕榈酸,若以干燥产品的质量计,硬脂酸纯度小于 90% 的混合脂肪酸应归入 38231100。因此,取样送检以确定商品的具体成分含量和商品归类。

实验室应用本方法对上述送检样品进行属性鉴定,送检样品主要成分棕榈酸 60.4%、硬脂酸 37.8%,该商品归类意见为 38231100,即原始申报为进出口税则品目 2915 项下(2021 年进口关税税率为 7%),经化验鉴定,调整商品编号至进出口税则品目 3823 项下(2021 年进口关税税率为 16%)。

3.2 硬脂酸单甘酯

广州某企业向海关申报进口一宗货物,申报货

物名称为“硬脂酸单甘酯”,外观粉末状,申报用途为用于生产食品及医药的乳化剂和杀菌剂。申报成分:硬脂酸单甘酯 49%,棕榈酸单甘酯 50%,游离甘油 0.5%,游离脂肪酸 0.5%。生产工艺为:棕榈油经氢化水解后,得到工业硬脂酸,工业硬脂酸再与甘油酯化得到硬脂酸单甘酯、硬脂酸双甘油酯及硬脂酸三甘油酯的混合物,最后对混合物进行提纯、干燥,得到粉末状硬脂酸单甘酯,该商品申报商品编号为 2915709000。现场海关查验时,发现报关资料中显示,该商品为十六碳与十八碳的脂肪酸甘油酯等多种成分的混合物,不是单一成分,不能归入进出口税则品目 2915。该商品存在归类风险。因此,取样送检以确定商品的具体成分含量和商品归类。

实验室应用本方法对上述送检样品进行属性鉴定,样品中棕榈酸甲酯含量为 54.9%,硬脂酸甲酯含量为 43.2%。分别采用滴点软化点测定仪和旋转黏度计检测,样品滴点为 58.4℃,样品在高出滴点 10℃ 时的黏度远小于 10 Pa·s。因此,样品具有蜡质特性。该商品归类意见为 34049000,即原始申报为进出口税则品目 2915 项下(2021 年进口关税税率为 5.5%),经化验鉴定,调整商品编号至进出口税则品目 3404 项下(2021 年进口关税税率为 10%)。

3.3 硬脂酸镁

大连某企业向海关申报出口一宗货物,申报货物名称为“硬脂酸镁”,申报商品成分为硬脂酸镁 40%、棕榈酸镁 50%、水分 10%,该商品具有润滑、抗黏、助流作用,主要用于药物制剂中作为润滑剂、助流剂或抗黏剂。生产工艺为:由原料硬脂酸、碱液、硫酸镁等经皂化、复分解反应、洗涤等工序制得,申报商品编号为 2915709000。现场海关查验时,从报关资料看,样品成分为混合物,认为该商品存在归类风险。因此,取样送检以确定商品的具体成分含量和商品归类。

实验室应用本方法对上述送检样品进行属性鉴定得出检验鉴定结论:送检样品主要成分棕榈酸镁 48.9%、硬脂酸镁 45.2%。因此,该商品归类意见为 38249999,即原始申报为进出口税则品目 2915 项下 29157090(出口退税率为 13%),改为 38249999 项下商品(出口退税率为 5%)。

4 结束语

本文建立了进出口工业脂肪酸及其制品的属性鉴定与商品归类方法,具有以下有益效果:①样品前处理过程简单,无需组分分离过程;②不需要标准品,鉴定手段为实验室化验鉴定常规设备,易于普及推广;③首次针对脂肪酸及其制品进行属性鉴定研

究,通过快速化验鉴定,即可根据鉴定结果实现进出口商品的税则号列归属。本研究为相关企业申请报关、海关部门对进出口货物进行税种鉴定和依法征收关税、市场监管部门监督抽查提供相应的技术支持,较好地解决了现有技术中对于工业脂肪酸及其制品的属性鉴定缺乏方法依据与商品归类仅凭肉眼难以判定的技术难题。

参考文献:

- [1] 欧盟再次认可脂肪酸作为食品添加剂的安全性[J]. 中国食品学报,2017,17(5):231.
- [2] 黄凤洪,黄庆德,刘昌盛. 脂肪酸的营养与平衡[J]. 食品科学,2004(S1):264-267.
- [3] 殷福珊. 油脂化学品的工业应用[J]. 中国油脂,2000,25(6):24-30.
- [4] 李梦雪. 脂肪酸在洗涤剂中的应用及发展[J]. 中国洗涤用品工业,2018(8):59-62.
- [5] 夏鑫,李妍,蔺建民. 单脂肪酸甘油酯的润滑性能研究进展[J]. 应用化工,2020,49(3):744-749.
- [6] 徐春涛. 丙二醇单月桂酸酯的增稠性能[J]. 化工管理,2015(19):212-215.
- [7] 李保国,赵光远,陈树峰. 脂肪酰基阳离子表面活性剂的合成研究[J]. 内蒙古大学学报(自然科学版),2017(4):102-107.
- [8] 张昌辉,谢瑜,徐旋. 表面活性剂在纺织工业中的应用及发展[J]. 日用化学品科学,2008,31(1):19-23.
- [9] 钱徐根. 脂肪酸甘油酯类脱模剂的合成研究[D]. 北京:北京化工大学,1996.
- [10] 魏雪峰,宋大龙,苏俊杰,等. 硬脂酸用量对天然橡胶性能的影响机理分析[J]. 弹性体,2018,28(6):12-15.
- [11] 葛成梁,钱强儿,吴江浩,等. 脂肪酸甲酯衍生物在增塑剂中的应用[J]. 广州化工,2017,45(16):3-4,49.
- [12] 刘彪,叶文慧,郭顺堂. 母乳及市售婴儿配方奶粉中脂肪酸结构分析[J]. 中国食品学报,2018,18(10):246-251.
- [13] 路光明. 生物柴油(脂肪酸甲酯)化工利用技术的发展研究[J]. 生物化工,2016(3):67-68,74.
- [14] 凌飞,卓可强,余德清,等. 多混合比生物柴油中脂肪酸甲酯成分分析的探索研究[J]. 浙江化工,2019(9):48-50.
- [15] 张然,赵丹丹,李沫. 金属文物新型缓蚀剂直链饱和脂肪酸(盐)的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2019(2):114-123.
- [16] 刘深鑫,王樊,贺东阳,等. 棕榈油原料在表面活性剂/洗涤剂中的新应用[J]. 中国洗涤用品工业,2018(12):63-67.
- [17] 顾庆军,费华,王林雅,等. 脂肪酸相变储能材料热性能研究进展[J]. 化工进展,2019,38(6):2825-2834.