



中华人民共和国粮食行业标准

LS/T 6106—2012

动植物油脂 过氧化值测定 自动滴定分析法

Animal and vegetable fats and oils—Determination of peroxide value—
Method of automatic titration analyzer

2012-10-25 发布

2012-12-01 实施

国家粮食局 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由国家粮食局标准质量中心提出并归口。

本标准起草单位：中国储备粮管理总公司成都粮食储藏科学研究所。

本标准主要起草人：岳寰、石恒、张华昌、董德良、毛根武、王柯、郭道林、丁建武、何学超。

动植物油脂 过氧化值测定

自动滴定分析法

1 范围

本标准规定了自动滴定分析法测定油脂过氧化值的术语和定义、原理、试剂、仪器、扦样、试样制备、分析步骤、结果表示和精密度。

本标准适用于动植物油脂过氧化值的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 5524—2008 动植物油脂 扦样

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 15687 动植物油脂 试样的制备

LS/T 3706 粮油检验仪器 自动滴定分析仪技术条件与试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

过氧化值 peroxide value

试样按下述规定的操作条件氧化碘化钾的物质的量,以每千克试样中活性氧的毫摩尔量(或毫克当量)表示。

注1:在工业中过氧化值通常以毫克当量每千克表示。

注2:过氧化值也可用毫摩尔每千克(国际单位)表示,毫摩尔每千克的值是毫克当量每千克值的一半(见第10章)。

4 原理

将试样溶解在乙酸和异辛烷溶液中,在试样溶解液中加入碘化钾溶液,试样中的过氧化物与碘化钾发生氧化还原反应,析出游离碘。使用自动滴定分析仪(以下简称滴定仪),采用硫代硫酸钠标准溶液与析出的碘发生氧化还原反应,按照仪器提示加入淀粉溶液,碘与淀粉反应使试样溶解液呈蓝色,滴定仪自动滴定至蓝色消失,根据耗用的硫代硫酸钠标准溶液的体积自动计算试样的过氧化值。

5 试剂

除另有说明外,仅使用确认为分析纯的试剂。所有的试剂和水中不得含有溶解氧。

5.1 水:应符合 GB/T 6682 中三级水的要求。

5.2 冰乙酸:用纯净、干燥的惰性气体(二氧化碳或氮气)气流清除氧。

警告:冰乙酸对皮肤和组织有强刺激性,有中等毒性,不要误食或吸入。

5.3 异辛烷:用纯净、干燥的惰性气体(二氧化碳或氮气)气流清除氧。

警告:异辛烷是易燃物,在空气中的爆炸极限为 1.1%~6.0%(体积分数)。异辛烷有毒,不要误食或吸入,操作应在通风橱中进行。

5.4 乙酸-异辛烷溶液(体积比 60:40):将 3 份冰乙酸(5.2)与 2 份异辛烷(5.3)混合。

5.5 碘化钾饱和溶液:新配制且不得含有游离碘和碘酸盐。

确保溶液中有结晶存在,存放于避光处。如果在 30 mL 乙酸-异辛烷溶液(5.4)中添加 0.50 mL 碘化钾饱和溶液(5.5)和 2 滴淀粉溶液(5.8),出现蓝色,并需要硫代硫酸钠溶液(5.7)1 滴以上才能消除时,则应重新配制此溶液。

5.6 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$,按 GB/T 601 配制和标定。

5.7 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01\text{ mol/L}$ 。由溶液 5.6 稀释而成。

5.8 淀粉溶液:5 g/L。

将 1 g 可溶性淀粉与少量冷蒸馏水混合,在搅拌的情况下溶于 200 mL 沸水中,添加 250 mg 水杨酸作为防腐剂并煮沸 3 min,立即从热源上取下并冷却。

此溶液在 4 °C~10 °C 的冰箱中可储藏 2 周~3 周,当滴定终点从蓝色到无色不明显时,需重新配制。

灵敏度验证方法:将 5 mL 淀粉溶液加入 100 mL 水中,添加 0.05% 碘化钾饱和溶液(5.5)和 1 滴 0.05% 次氯酸钠溶液,当滴入硫代硫酸钠溶液(5.6)0.05 mL 以上时,深蓝色消失,即表示灵敏度不够。

6 仪器

使用的所有器皿不得含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不得涂油。

实验室常用仪器和符合 LS/T 3706 要求的滴定仪。

7 扦样

样品应具有代表性,且在运输和储藏的过程中不应发生品质变化。

本标准不规定扦样方法,推荐采用 GB/T 5524—2008 规定的方法进行扦样。

样品应装在深色玻璃瓶或塑料瓶中,应符合 GB/T 5524—2008 中 4.2 的要求。样品应充满容器并经完善密封,样品的传递与存放应避免强光,应存放在阴凉干燥处。

8 试样准备

确认样品包装无损坏且密封完好,如需测定其他参数,从实验室样品中首先分出用于过氧化值测定的样品。

按 GB/T 15687 制备试样。

9 分析步骤

9.1 仪器准备

按照仪器使用说明书进行开机、预热。

仪器分析条件:

- a) 滴定速度:0.5 mL/min~6 mL/min;
- b) 搅拌速度:200 r/min~240 r/min。

9.2 称样

根据估计的过氧化值,按表 1 在滴定仪的滴定杯中称取一定质量(m)的样品。

表 1 取样量和称量的精确度

估计的过氧化值 mmol/kg (meq/kg)	样品量 g	称量的精确度 g
0~6(0~12)	5.0~2.0	±0.01
6~10(12~20)	2.0~1.2	±0.01
10~15(20~30)	1.2~0.8	±0.01
15~25(30~50)	0.8~0.5	±0.001
25~45(50~90)	0.5~0.3	±0.001

9.3 测定

9.3.1 将 50 mL 乙酸-异辛烷溶液(5.4)加入滴定仪的滴定杯中,盖上盖子摇动至样品溶解。

9.3.2 加入 0.50 mL 饱和碘化钾溶液(5.5),盖上盖子使其反应,时间为 $60 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$,在此期间摇动滴定杯至少 3 次,然后立即加入 30 mL 蒸馏水。

按滴定仪操作说明书要求将滴定杯放入滴定仪中,滴定仪用硫代硫酸钠溶液(5.7)自动滴定到终点,滴定过程中添加约 0.5 mL 的淀粉溶液(5.8),仪器自动记录所消耗的硫代硫酸钠溶液(5.7)的毫升数(V)。

9.3.3 异辛烷漂浮在水相的表面,溶剂和滴定液需要充分的时间混合,当过氧化值 $\geq 35 \text{ mmol/kg}$ (70 meq/kg)时,用淀粉溶液指示终点会滞后 $15 \text{ s} \sim 30 \text{ s}$ 。为充分释放碘,可加入少量的(浓度为 $0.5\% \sim 1.0\%$)高效 HLB 乳化剂(如:Tween60)以缓解反应液的分层和减少碘释放的滞后时间。

9.3.4 当油样溶解性较差时(如:硬脂或动物脂肪),按下列步骤操作:加入 20 mL 异辛烷(5.3),再加入 30 mL 冰乙酸(5.2),然后按 9.3.2 测定。

9.4 空白实验

测定应进行空白实验,空白试验结果为 V_0 。当空白实验消耗 0.01 mol/L 硫代硫酸钠溶液(5.7)超过 0.1 mL ,应更换试剂,重新对样品进行测定。

10 结果表示

10.1 过氧化值以每千克试样中活性氧的毫克当量表示

滴定仪自动计算过氧化值 P 或按照式(1)计算:

$$P = \frac{1\,000(V - V_0)c}{m} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

P ——样品的过氧化值,单位为毫克当量每千克(meq/kg);

- V ——用于测定的硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——用于空白的硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

10.2 过氧化值以毫摩尔每千克表示

滴定仪自动计算过氧化值 P' 或按照式(2)计算:

$$P' = \frac{1\,000(V - V_0)c}{2m} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- P' ——样品的过氧化值,单位为毫摩尔每千克(mmol/kg);
- V ——用于测定的硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);
- V_0 ——用于空白的硫代硫酸钠溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- m ——试样的质量,单位为克(g)。

11 精密度

11.1 重复性

在重复性条件下,过氧化值小于或等于 5 mmol/kg(10 meq/kg)时,两个独立测定结果的绝对差值大于其平均值的 10%的情况不得超过 5%。

11.2 再现性

在再现性条件下,过氧化值小于或等于 5 mmol/kg(10 meq/kg)时,两个独立测定结果的绝对差值大于其平均值的 75%的情况不得超过 5%。

