

直接滴定法测定鱼油中酸价的研究

翟毓秀 尚德荣

(中国水产科学研究院黄海水产研究所 国家水产品质量监督检验中心 青岛 266071)

目前,测定鱼油中的酸价,基本都采用氢氧化钾直接滴定法^[1-7],标准中也直接采用植物油中酸价的测定方法。由于鱼油一般是粗鱼油,且颜色一般较深,影响到测定结果的准确性。作者采用百里香酚蓝代替酚酞作指示剂,0.5 mol/L 氢氧化钾溶液作滴定剂,同时采用乙醚与无水乙醇混合溶剂,解决了测定中易水解混浊、终点变化迟缓、测定结果偏差较大的缺点,经实际测定不同鱼油,效果较好。

1 材料和方法

1.1 鱼油样品

山东荣成石岛蒲家泊海洋渔业公司提供的 鱼油和青皮鱼油;荣成石岛龙须岛冷藏厂提供的 鱼油,进口的鳕鱼油;连云港冷冻厂提供的鱼油及荣成水供提供的 鱼油等。

1.2 试剂

所用试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

乙醚-无水乙醇(或95%乙醇)混合溶剂 取乙醚和无水乙醇(或95%乙醇)按2:1混合,临用时用0.1 mol/L 氢氧化钾标准溶液滴定至对百里香酚蓝指示剂呈中性。

氢氧化钾标准液的浓度 $C = 0.1 \text{ mol/L}$ 和 0.5 mol/L 按 GB601 制备和标定。

10 g/L 百里香酚蓝(或酚酞)指示剂 称取1 g 试剂溶于100 ml 95%乙醇中。

饱和氯化钠水溶液。

1.3 仪器

滴定管 使用10 ml 碱式滴定管或5 ml 微量滴定管。

1.4 操作步骤

精密称取样品3~5 g 于三角烧瓶中,加入50 ml 中性乙醚-无水乙醇混合溶剂,振荡使溶解,加入百里香酚蓝指示剂3~4滴,用氢氧化钾标准溶液滴定(酸价在5以内用0.1 mol/L 浓度的标准溶液,酸价在5以上用0.5 mol/L 浓度的标准溶液)至溶液初显淡蓝色,且30 min 以内不褪色为止,记录消耗的氢氧化钾标准溶液的体积。

$$\text{酸价}(\times 10^{-3}) = \frac{C \times V \times 56.11}{m}$$

式中, C 为氢氧化钾标准液的浓度(mol/L); V 为滴定消耗氢氧化钾标准液的体积(ml); m 为鱼油样品的质量(g); 56.11 为1 mol/L 氢氧化钾溶液1 mL 相当氢氧化钾的毫克数。

2 结果和讨论

2.1 指示剂对测定结果的影响

据文献介绍,在测定中如样品颜色较深,可用百里香酚蓝代替酚酞作指示剂。前者的 pH 变色域为 8.0~9.6(黄~蓝),后者的为 8.2~10.0(无~红),差别不大。作者对4个样品进行了验证,测定结果基本一致,见表1。

表1 不同指示剂对测定结果的影响

样品编号	1	2	3	4
酚酞指示剂	17.00	13.32	0.70	52.30
百里香酚蓝	16.98	13.33	0.75	52.16

表2 用不同浓度碱标准液滴定对结果的影响

样品编号	1	2	3	4	5
0.1 mol/L KOH	16.98	13.33	52.16	11.89	13.96
0.5 mol/L KOH	16.93	13.35	52.07	11.95	13.85

2.2 不同浓度标准液对测定结果的影响

由于鱼油的酸价较高,耗用较多的标准液(一般需0.1 mol/L 氢氧化钾标准溶液15 ml 以上),易在测定中造成生成的脂肪酸钾盐离解,溶液出现混浊,影响了数据的准确和滴定终点的观察。实验中,发现使用标准液在3 ml 以内时,滴定过程中不出现浑浊现象,终点变化敏锐。根据鱼油中酸价的大小,用0.5 mol/L 的标准液代替0.1 mol/L 的溶液,效果很好,测定数据见表2。从数据可以看出,两次测定的结果基本变化不大,可采用。但应注意的是,对精制鱼油,酸价一般在2以下,应使用0.1 mol/L 的标准液,否则,由于用碱液量较少,读数和滴定误差将直接影响测定结果,而使测定结

收稿日期:1996年6月2日

果偏大。

2.3 加入 95 % 乙醇对测定结果的影响

当滴定消耗大量的氢氧化钾标准液时,生成的脂肪酸钾盐易离解,使测定结果偏低,有人建议溶液中乙醇的浓度要大于 40 %^[4];作者按滴定用消耗的标准液体积,分别在溶液中加入 30~50 ml 95 % 的中性乙醇,采用 0.1 mol/L 浓度的标准液进行实验,同时做对照实验,测定数据见表 3。由数据可以看出,对结果的影响很小。测定结果不但未按预计的增大,反而有所降低,同时滴定中溶液变得更加浑浊,终点变化比原来更加不明显。

2.4 加饱和食盐水对结果的影响

当在滴定中加入饱和食盐水 30 ml,可解决滴定终点判断的问题^[4],在实验中发现,加入食盐水后,溶液的浑浊现象得到了改善,但观察终点却要等样品分层观察水层的颜色,时间滞后,易滴定过量,不宜采用。测定数据也证明了这一点,见表 3。

表 3 溶液中加不同的试剂对结果的影响

样品编号	1	2	3	4
对照组	16.98	13.33	0.75	52.16
加乙醇	16.96	13.24	0.76	51.86
加饱和食盐水	17.38	13.45	1.02	53.70

表 4 测定结果的精密度

样品平行样	1	2	3	4	5	RSD (%)
测定结果 1	16.93	17.02	17.10	16.85	17.00	0.50
测定结果 2	11.95	11.84	12.00	11.93	12.05	0.59

2.5 混合溶液中无水乙醇的作用

在测定中加入乙醚-乙醇混合溶剂,有两个作用,一是溶解油脂,二是在滴定中预防脂肪酸的解离,作者尝试用无水乙醇代替 95 % 乙醇配制混合溶剂,发现滴定液用量达到 5 ml 还不浑浊,终点变化敏锐。这主要是利用了无水乙醇具有较强的结合水的能力,提高了

方法的适应性。

2.6 测定结果的精密度

分别取两个样品,各取 5 份进行测定,测定结果见表 4,其精密度(RSD)小于 1 %。

3 结论

由以上研究可以看出,在鱼油测定过程中由于其酸价一般较高,颜色较深,需对测定方法进行改进,而改变指示剂的种类、减少标准液的用量(采用较高浓度的标准液)、以及在混合溶剂中使用无水乙醇代替 95 % 乙醇,是提高终点观察准确度和测定结果准确性的三个可行的方法,经改进后,方法的测定精密度 RSD 小于 1 %;而增加乙醇的使用量和加饱和食盐水则不利于测定,也增加了操作步骤和测定成本,不宜采用。同时验证实验也证明,用氢氧化钠标准液代替氢氧化钾标准液作滴定剂,不会对结果产生影响,可以用氢氧化钠标准液作滴定剂。

参考文献

- [1] 上海卫生防疫站等,1996。GB/T 5009.37-1996,食品植物油脂卫生标准的分析方法,中国标准出版社。
- [2] 高修吾等,1985。GB 5530-85,植物油脂检验,酸价测定法。中国标准出版社。
- [3] 王叔淳,1988。食品卫生检验技术。化学工业出版社,178~179。
- [4] 黄伟坤等,1979。食品分析化学。上海科学技术出版社,217~218,327~328。
- [5] 刘福龄,戴行均,1987。食品物理与化学分析方法。轻工业出版社,746~748。
- [6] 商检局,科技情报所译,1979。日本食品卫生法规(下册)。科技文献出版社,88~89。
- [7] 李秀,赖滋汉,食品分析与检验。精化出版社(台),204~205。

STUDY ON THE METHOD OF DETERMINATION ACID VALUE USING TITRATION DIRECTLY IN FISH OIL

Zhai Yuxiu and Shang Derong

(Chinese Academy of Fishery Sciences, Yellow Sea Fisheries Research Institute)

(China National Center for Quality Supervision and Test of Aquatic Products Qingdao 266071)

Received: Jun. 2, 1996

Key Words: Titration directly, Fish oil, Acid value, Determination

Abstract

The method of determination acid value was studied using titration directly in fish oil through drawing up the standard of fish oil from September 1993 to May 1994. The optimum condition and steps were been determined. The question that the titration destination changed slowly and the turbid solution appeared in the period of detecting was solved through using *thymolsulfonphthalein* that instead of *phenolphthalein* to indicator and 0.5 mol/L Potassium hydroxide solution to titrant and the mixture that was been mixed by ether and anhydrous ethanol mixed to the solvent. Therefore, the values detected is accurate and reliable.