



中华人民共和国国家标准

GB/T 26626—2011/ISO 8534:2008

动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)

Animal and vegetable fats and oils—Determination of water content—
Karl Fischer method (pyridine free)

(ISO 8534:2008, IDT)

2011-06-16 发布

2011-11-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准使用翻译法等同采用 ISO 8534:2008《动植物油脂 水分含量测定 卡尔费休法(无吡啶)》(英文版)。

为了便于使用,本标准对 ISO 8534:2008 进行了下列编辑性修改:

——删除了国际标准的前言;

——将“本国际标准”改为“本标准”;

——用小数点“.”代替国际标准中作为小数点的逗号“,”;

——规范性引用文件中用现行国家标准 GB/T 15687 代替 ISO 661,参考文献中用现行国家标准 GB/T 5524 代替 ISO 5555。

本标准的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本标准由国家粮食局提出。

本标准由全国粮油标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:山东省粮油检测站。

本标准参与起草单位:南京财经大学、济南市粮食局粮油质量检测站。

本标准起草人:任凌云、袁健、胡学春、翟少锋、杨晓蓉、吴真真、李振华、刘丽菊、王培、李维克。

引 言

卡尔费休法测定动植物油脂中的水分有两种不同的方法。本标准详述了卡尔费休容量法,它适用于测定含水量较高的样品(1 mg~100 mg)。

附录 B 详述了库仑滴定法,它比容量法灵敏度更高,适用于测定含水量更低的样品(10 μg~10 mg)。

动植物油脂 水分含量测定

卡尔费休法(无吡啶)

1 范围

本标准规定了动植物油脂(以下简称油脂)水分含量的卡尔费休测定法,其中所用试剂不含吡啶。

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 15687 动植物油脂 试样的制备(GB/T 15687—2008,ISO 661:2003,IDT)

3 术语与定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1

水分含量 water content

在本标准规定条件下所测定的 100 g 样品中所含水的克数。

注:水分含量以质量百分数表示。

4 原理

溶解的油脂被碘和二氧化硫溶液滴定,在有水存在的条件下二氧化硫被碘氧化。理论上,发生反应式(1)中的化学反应:



醇与二氧化硫和含氮氨碱(RN)反应形成一种中间体甲基亚硫酸盐,随后被碘氧化成甲基硫酸盐,氧化反应同时消耗样品中的水,终点以电位来监测。

5 试剂

警告:应遵照当地对有害物质处理的规定。应遵照技术的、组织的以及人身安全的规定。

建议使用“配制好的”溶剂,单组分试剂(5.1.1)或双组分试剂(5.1.2)均可。卡尔费休试剂的滴定度为 1 到 2 毫克水每毫升时,适合滴定的要求。

5.1 卡尔费休试剂

容量法卡尔费休试剂分为单组分试剂和双组分试剂。

5.1.1 单组分试剂

滴定溶液含有所需的所有反应物即碘、二氧化硫、咪唑均溶解在适当的醇溶液中,甲醇通常作为工作溶剂加入到滴定池中。

可选无水甲醇为溶剂,但是测定油脂时应使用无水甲醇加无水三氯甲烷混合溶液(甲醇含量应至少占体积的 25%,最好占体积的 50%)。

5.1.2 双组分试剂

滴定所需的所有反应物含在两种不同的溶液中。滴定液只含有碘和甲醇,而滴定池中的工作溶液

含有其他的卡尔费休的组分。

5.2 水标准溶液

商业上制备的水标准溶液,标定浓度为 10 mg/g(质量分数 1.0%)。

6 仪器设备

实验室常规仪器,特别是下列仪器。

6.1 卡尔费休测定仪

按照仪器说明书的要求进行安装及日常维护。仪器使用密闭的反应池,不能放在湿度大的环境中,也不能把仪器或待测样品放在靠近水龙头、水池及洗衣机附近。

6.2 分析天平

精确到 0.1 mg。

6.3 注射器(1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 和 20 mL)

为了使水标准溶液测定结果准确和可重复,要使用玻璃气密性注射器。水标准溶液 10.0 mg/g 时,使用 10 mL 的注射器;水标准溶液滴 1.00 mg/g 或 0.10 mg/g 时,使用 5 mL 的注射器。除了适合的注射器外,应选择足够长的针头,以便通过仪器密封垫注射到溶液下。

7 扦样

实验室收到的样品应具有代表性,并且在运输和储存过程中不得受损和变质。

扦样不是本标准规定的内容,推荐采用 GB/T 5524。

8 试样制备

试样制备按 GB/T 15687 进行。

所取试样的质量根据样品的水分含量来调整,卡尔费休容量法(正文)应使样品中含有的水在 1 mg 到 100 mg 之间;卡尔费休库仑法(附录 B)应使样品中含水量在 10 μg 到 10 mg 之间,所使用的卡尔费休仪器和试剂应用水标准溶液在相应的范围内加以标定。若采用容量法测定,滴定所消耗的卡尔费休试剂不应少于 0.5 mL。

9 操作步骤

9.1 滴定度

每瓶滴定溶液(卡尔费休试剂)每天要测定其滴定度。

9.1.1 按照说明书的要求对仪器进行校准。

9.1.2 滴定池中加入 20 mL 至 40 mL 工作溶剂(5.1)直到浸过铂电极。

9.1.3 滴定至终点。

警告:注意不要滴定过终点。

9.1.4 用注射器(6.3)吸取水标准溶液(5.2)测定滴定溶液的滴定度,水标准溶液的质量以减量法称量。

9.1.4.1 用注射器量取 1 g 水标样(精确到 0.1 mg)放在分析天平(6.2)上称量。

打开安瓿瓶,吸取少量水标准溶液(1 mL~2 mL)润洗注射器内部,并弃去,然后立刻将剩余的水标准溶液吸入到注射器中,排除气泡。从注射器注射前后的减量得出所用水标准溶液的质量,至少做三次平行试验。

9.1.4.2 当天平读数稳定后,将天平调零。

9.1.4.3 将水标准溶液注射到密闭的滴定池中。

9.1.4.4 将注射器放回天平,记录下注入水的质量,精确至 0.1 mg,此质量值显示为负值。

- 9.1.4.5 将样品质量值输入仪器。
- 9.1.5 开始滴定,达到终点时记录下滴定值。有些仪器需根据显示的水分计算出滴定值。
- 9.1.6 将不少于三次滴定度测定值平均,记录其算术平均值。
- 9.1.7 把新测定的卡尔费休试剂的滴定度值输入仪器。

滴定度 ρ ,单位为毫克每毫升(mg/mL),按式(2)计算:

$$\rho = \frac{m \times w}{V} \dots\dots\dots(2)$$

式中:

- m ——水标准溶液的质量,单位为克(g);
- w ——水标准溶液的浓度,单位为毫克每克(mg/g);
- V ——消耗的滴定剂体积,单位为毫升(mL)。

9.1.8 同一瓶卡尔费休试剂的滴定度每天不会发生显著变化,但是两天中滴定度也可能发生超过10%的变化。滴定度测定应在仪器准备好12 h内进行,否则要冲洗滴管并重新装满滴定池。按照说明书的要求来更换试剂瓶的干燥剂,可使滴定溶液滴定度的漂移降到最低。

9.2 试样

9.2.1 按表1所示称样量,用注射器方法称重,将试样注入仪器中。滴定所用卡尔费休试剂不应少于0.5 mL。

表1 容量法称样量

试样水分含量/ %(质量分数)	最少称样量 ^a / g	试样中含水量/ mg
0.001	20	0.2
0.01	20	2
0.1	5	5
1	1	10
5	0.2	10
10	0.1	10
20	0.05	10

^a 准确的称样量取决于所需要的精确度以及所用的滴管。但是,试样质量不应超过溶剂质量,试样与溶剂的最大质量比例是1:1。

- 9.2.2 用减量法进行称样。
 - 9.2.2.1 用合适的注射器吸取试样,并置于天平上。
 - 9.2.2.2 天平读数稳定后,将天平调零。
 - 9.2.2.3 立刻将试样注入反应池。
 - 9.2.2.4 将注射器放回天平,天平读数稳定后,记录其质量,精确到0.1 mg。

9.3 测定

- 9.3.1 往滴定池中加入20 mL至40 mL工作溶剂(5.1)直到浸过铂电极。
- 9.3.2 滴定至终点。

警告:注意不要过滴定

- 9.3.3 按9.2步骤,称量试样并注入反应池。
- 9.3.4 到达滴定终点时,记录试样水分含量。
- 9.3.5 工作溶剂最多进行6次试样的测定就要重新更换并进行预滴定(9.3.1至9.3.2的步骤)。
- 9.3.5.1 如果出现沉淀,表示试样没有完全溶解,应更换工作溶剂。

9.3.5.2 如果滴定池中的工作溶剂测定两次试样的间隔超过 10 min,要预滴定工作溶剂。

9.3.5.3 在双组分溶剂体系中,加到滴定池的溶剂量决定于被滴定的最大水量,溶剂或混合溶剂的量应能满足滴定 60 mg 到 90 mg 的水。

9.3.5.4 更换和预滴定工作溶剂之前,所能滴定的试样数目取决于样品的溶解性、双组分试剂体积和滴定池的容量。在应用双组分试剂时,加入工作溶剂的原始体积决定了能被滴定的水的最大量。由于水分含量、滴定液滴定度以及样品溶解性的不同而加入工作溶剂的体积有所变化,选择 6 份试样就是给出添加量的指导。

10 结果表示

仪器按式(3)自动完成结果计算。

$$w = \frac{V \times \rho \times 100}{m \times 1\,000} \dots\dots\dots(3)$$

式中:

w ——试样的水分含量,单位为克每 100 克(g/100 g);

V ——滴定液消耗的体积,单位为毫升(mL);

ρ ——滴定度[每毫升试剂相当的水量,单位为毫克每毫升(mg/mL)];

m ——试样质量,单位为克(g)。

11 精密度

11.1 联合实验室测试

附录 A 汇集了本方法联合实验室试验数据的精密度。对于其他浓度范围和测试对象来说,这些试验数据可能不适用。

11.2 重复性

在同一实验室,由同一操作者使用相同设备,按相同的测试方法,并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于表 A.1 中重复性限 r 的情况不得超过 5%。

11.3 再现性

在不同的实验室,由不同的操作者使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值大于表 A.1 中再现性限 R 的情况不得超过 5%。

12 实验报告

实验报告需说明至少以下信息:

——测试样品所需的有关信息;

——如果知道扦样方法,则注明;

——涉及本标准的检验方法;

——获得的检验结果;

——如检验了重复性,列出最终结果;

——本标准中没有具体说明的,或者被认为是可选择的,以及所有可能影响结果的操作步骤。

关于实验报告的详细信息,参见 ISO/IEC 17025:2005 的 5.10。

附 录 A
(资料性附录)
联合实验室测试结果

5 个国家的 22 个实验室进行了以下样品的国际联合测试:

- | | |
|-------------------|-----------|
| A 水分含量 3% 中碳链甘油三酯 | E 蓖麻油/植物油 |
| B 样品 A/植物油(1+1) | F 特级初榨橄榄油 |
| C 样品 A/植物油(1+3) | G 植物油 |
| D 蓖麻油 | H 植物油 |

2006 年德国成员团体(DIN)组织了容量法的国际间联合测试, 所得结果按照国际标准 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 的要求进行了统计计算以给出精密度数据。结果见表 A.1。

表 A.1 容量法的统计结果

样品	A	B	C	D	E	F	G	H
实验室数量, n_p	10	12	12	14	14	14	14	13
剔除离群值后实验室数量, n_p	9	10	10	14	12	12	12	11
可接受结果的数量, n_i	18	20	20	28	24	24	24	22
平均水分含量, $w/(g/100\text{ g})$	2.939	1.439	0.728	0.295	0.181	0.075	0.044	0.010 4
重复性标准差, $s_r/(g/100\text{ g})$	0.025	0.015	0.015	0.008	0.003	0.003	0.002	0.001 0
重复性变异系数, $CV(r)/\%$	0.8	1.1	2.1	2.7	1.6	4.4	4.8	10.1
重复性限, $r/(g/100\text{ g})$	0.070	0.043	0.043	0.022	0.008	0.009	0.006	0.002 9
再现性标准差, $s_R/(g/100\text{ g})$	0.144	0.024	0.021	0.022	0.008	0.005	0.005	0.002 7
再现性变异系数, $CV(R)/\%$	4.9	1.7	2.9	7.5	4.2	6.9	10.4	26.4
再现性限, $R/(g/100\text{ g})$	0.403	0.068	0.060	0.062	0.021	0.015	0.013	0.007 6

附录 B

(资料性附录)

库仑法有关信息和数据精密度

本标准(正文)详述的容量法适用于测定水分含量较高(高水分)的样品,库仑法适用于测定水分含量 $10\ \mu\text{g}$ 到 $10\ \text{mg}$ (低水分)的样品。但是,只要试样量合适,两种方法均适用于高水分和低水分样品的测定。卡尔费休库仑法,是通过测定滴定过程中产生的电量(以库仑表示)来测定含水量的。电量等于电流(A)乘以滴定时间(s)。根据法拉第定律,在卡尔费休反应过程中生成 $1\ \text{mol}$ 碘,需消耗 $2 \times 96.485\ \text{C}$ 电量,同时有 1 分子碘与 1 分子水发生反应。

在卡尔费休库仑法测定水分含量时,与水反应所需的碘是由碘化物在阳极被氧化产生的。替代卡尔费休容量法的试剂,库仑法所需试剂实际上是由仪器内部的反应池产生的。电流通过阳极的试剂就会有碘生成。生成的碘与消耗的电量成比例关系。利用这个原理制成的商用仪器是非常精密的,通常能实现完全自动化和电脑化。

这种仪器包括两个池,阳极池和阴极池,被一个隔膜分开,有铂电极浸入到电解液中。反应发生在阳极池。仪器的其余部分便于反应、测定消耗的电量,换算成水分。根据法拉第定律电量和物质的量的换算关系,可以准确测定碘的生成量。由于 1 分子水与 1 分子碘反应,可换算出样品的水含量。

库仑法比容量法更灵敏,可以测定低水分含量的样品(见表 B. 1),对大气湿度和化学副反应也很灵敏。

表 B. 1 库仑法试样称样量

样品水分含量/ %(质量分数)	称样量/ g	样品中的水含量/ mg
0.000 1	10	0.01
0.001	10	0.1
0.01	5	0.5
0.1	2	2
1	0.2	2

5 个国家 22 个实验室进行了以下样品的国际联合测试:

- | | |
|-------------------|-----------|
| A 水分含量 3% 中碳链甘油三酯 | E 蓖麻油/植物油 |
| B 样品 A/植物油(1+1) | F 特级初榨橄榄油 |
| C 样品 A/植物油(1+3) | G 植物油 |
| D 蓖麻油 | H 植物油 |

2006 年德国成员团体(DIN)组织了库仑法的国际间联合测试,所得结果按照国际标准 ISO 5725-1 和 ISO 5725-2 的要求进行了统计计算以给出精密度数据。结果见表 B. 2。

表 B. 2 库仑法的统计结果

样品	A	B	C	D	E	F	G	H
实验室数量, n_p	11	14	13	14	14	15	15	15
剔除离群值后实验室数量, n_p	11	14	10	13	11	12	11	12
可接受结果的数量, n_s	22	28	20	26	22	24	22	24

表 B.2 (续)

样品	A	B	C	D	E	F	G	H
平均水分, $w/(g/100\text{ g})$	2.994	1.436	0.708	0.284	0.178	0.075 3	0.043 8	0.007 1
重复性标准偏差, $s_r/(g/100\text{ g})$	0.041	0.037	0.010	0.006	0.003	0.000 7	0.000 6	0.000 4
重复性变异系数, $CV(r)/\%$	1.4	2.6	1.4	2.3	1.5	0.9	1.3	5.1
重复性限, $r/(g/100\text{ g})$	0.116	0.103	0.027	0.018	0.007	0.001 9	0.001 6	0.001 0
再现性标准偏差, $s_R/(g/100\text{ g})$	0.214	0.079	0.030	0.013	0.007	0.002 1	0.001 0	0.001 5
再现性变异系数, $CV(R)/\%$	7.1	5.5	4.2	4.6	3.8	2.8	2.3	21.1
再现性限, $R/(g/100\text{ g})$	0.599	0.220	0.084	0.036	0.019	0.005 8	0.002 8	0.004 2

参 考 文 献

- [1] GB/T 5524 动植物油脂 扦样(GB/T 5524—2008,ISO 5555:2001,IDT).
- [2] ISO 5725-1, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions.*
- [3] ISO 5725-2, *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.*
- [4] ISO/IEC 17025:2005, *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.*
- [5] RIEDEL-DE HAËN. *Hydranal manual*, 2000 edition. Riedel de Haën, Seelze, Germany.
- [6] DIETRICH, A. Karl Fischer titration: II—Standardization, equipment validation, and control techniques. *Am. Lab.* 1994, 26:23.
-