



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 5538—2005/ISO 3960:2001  
代替 GB/T 5538—1995

## 动植物油脂 过氧化值测定

Animal and vegetable fats and oils—Determination of peroxide value

(ISO 3960:2001, IDT)

2005-11-11 发布

2006-12-01 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

本标准等同采用 ISO 3960:2001《动植物油脂——过氧化值的测定》(英文版)。

本标准代替 GB/T 5538—1995《动植物油脂 过氧化值测定》。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 用 GB/T 15687《油脂试样制备》代替 ISO 661:1989《Animal and vegetable fats and oils — Preparation of test sample》;
- d) 用 GB/T 6682—1992《分析实验室用水规格和试验方法》代替 ISO 3696:1987《Water for analytical laboratory use — Specification and test methods》;
- e) 删除国际标准的前言;
- f) 在 9.3 中按测定顺序增加了序号,使测定步骤更清晰;
- g) 将原国际标准中的单位“毫克当量”改为我国的法定计量单位“毫摩尔每千克”,同时将原国际标准中的以“毫克当量”为单位的值放在其后的圆括号中,以便读者参考使用;
- h) 附录 A 中各实验室测试结果的单位经转化后,数据与原数据的有效数字相同,同时将原国际标准中的数据放在其后的括号中。

本标准与 GB/T 5538—1995 的主要技术差异是溶剂的改变,本标准用异辛烷代替了原标准中的三氯甲烷。

本标准的附录 A 为资料性附录。

本标准由国家粮食局提出并归口。

本标准起草单位:国家粮食局西安油脂食品及饲料质量监督检验测试中心。

本标准主要起草人:薛雅琳、张颖、刘建涛。

## 动植物油脂 过氧化值测定

### 1 范围

本标准规定了一种动植物油脂过氧化值的测定方法。

### 2 规范性引用文件

下列标准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 6682—1992 分析实验室用水规格和试验方法(neq ISO 3696:1987)

GB/T 15687 油脂试样制备(GB/T 15687—1995,eqv ISO 661:1989)

### 3 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

#### 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每千克毫克当量表示。

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

### 4 原理

试样溶解在乙酸和异辛烷溶液中,与碘化钾溶液反应,用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘。

### 5 试剂

除非另有说明,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—1992 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 乙酸与异辛烷混合液(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 0.5 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,则重新配制此溶液。

5.6 硫代硫酸钠溶液: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{ mol/L}$ ,临使用前标定。

将 24.9 g 五水硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶解于蒸馏水中,稀释至 1 L。



5.7 硫代硫酸钠溶液:  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01 \text{ mol/L}$ , 临使用前标定。

由溶液 5.6 稀释而成。

5.8 淀粉溶液:  $5 \text{ g/L}$ 。

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

此溶液在  $4^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$  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  $5 \text{ mL}$  淀粉溶液加入  $100 \text{ mL}$  水中, 添加  $0.05\%$  碘化钾溶液(5.5)和 1 滴  $0.05\%$  次氯酸钠溶液, 当滴入硫代硫酸钠(5.6)溶液  $0.05 \text{ mL}$  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, 以及下列仪器:

6.1 锥形瓶:  $250 \text{ mL}$ , 带磨口玻璃塞。

## 7 扦样

所取样品应具有代表性, 且在运输和储藏的过程中无损坏或变质。

本标准不规定扦样方法, 推荐采用 ISO 5555 的方法。

样品应装在深色玻璃瓶中, 应充满容器, 用磨口玻璃塞盖上并密封。样品的传递与存放应避免强光, 放在阴凉干燥处。

## 8 试样制备

确认样品包装无损坏, 且密封完好, 如必须测定其他参数, 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 总则

实验应在人工照明或散射日光下进行。

注: 如果需要验证重复性(11.2)实验, 按 9.2 和 9.3 进行平行测定。

### 9.2 称样

用纯净干燥的二氧化碳或氮气冲洗锥形瓶, 根据估计的过氧化值, 按表 1 称样, 装入锥形瓶(6.1)中。

表 1 取样量和称量的精确度

估计的过氧化值/ [ $\text{m mol/kg}(\text{meq/kg})$ ]	样品量/ $\text{g}$	称量的精确度/ $\text{g}$
0~6(0~12)	5.0~2.0	$\pm 0.01$
6~10(12~20)	2.0~1.2	$\pm 0.01$
10~15(20~30)	1.2~0.8	$\pm 0.01$
15~25(30~50)	0.8~0.5	$\pm 0.001$
25~45(50~90)	0.5~0.3	$\pm 0.001$

### 9.3 测定

9.3.1 将 50 mL 乙酸-异辛烷溶液(5.4)加入锥形瓶中,盖上塞子摇动至样品溶解。

9.3.2 加入 0.5 mL 饱和碘化钾溶液(5.5),盖上塞子使其反应,时间为  $1\text{ min} \pm 1\text{ s}$ ,在此期间摇动锥形瓶至少 3 次,然后立即加入 30 mL 蒸馏水。

用硫代硫酸钠溶液(5.7)滴定上述溶液。逐渐地、不间断地添加滴定液,同时伴随有力的搅动,直到黄色几乎消失。添加约 0.5 mL 淀粉溶液(5.8),继续滴定,临近终点时,不断摇动使所有的碘从溶剂层释放出来,逐滴添加滴定液,至蓝色消失,即为终点。

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  $\geq 35\text{ m mol/kg}$  ( $70\text{ meq/kg}$ )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),按下述步骤操作:在锥形瓶中加入 20 mL 异辛烷(5.3),摇动使样品溶解,加 30 mL 冰乙酸(5.2),再按 9.3.2 步骤测定。

### 9.4 空白实验

测定须进行空白实验,当空白实验消耗  $0.01\text{ mol/L}$  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 过氧化值以每千克中活性氧的毫克当量表示:

过氧化值  $P$  按式(1)计算:

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

式中:

$V$  ——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:

过氧化值  $P'$  按式(2)计算:

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

## 11 精密度

### 11.1 联合实验室测试

附录 A 汇集了关于本方法的精密度的联合实验室试验数据。对于其他的浓度范围和测试对象来说,这些试验数据可能是不适用的。

### 11.2 重复性

在很短的时间间隔内、由同一操作者、采用相同的测试方法、对于同一份被测样品、在同一实验室、使用相同的仪器、获得两个独立的测定结果。在过氧化值小于或等于  $5\text{ m mol/kg}$  ( $10\text{ meq/kg}$ )时,这两个独立测定结果的绝对差值大于其平均值的事例,不得超过 5%。

### 11.3 再现性

由不同的操作者、采用相同的测试方法、对于同一份被测样品、在不同的实验室、使用不同的仪器、获得两个独立的测定结果。在过氧化值小于或等于  $5\text{ m mol/kg}$  ( $10\text{ meq/kg}$ )时,这两个独立测定结果的绝对差值大于其平均值的事例,不得超过 5%。

## 12 实验报告

实验报告需说明：

- 完整地识别样品所需的所有信息；
- 扦样方法；
- 检验方法；
- 所有在本标准中未规定或视为任选的操作细节，以及其他可能已经影响了实验结果的事件；
- 获取的检验结果及表示检验结果的单位；
- 如检验了重现性，列出结果。



## 附 录 A

(资料性附录)

## 联合实验室测试结果

按照国际标准 ISO 5725:1986 对本标准所规定的方法进行了国际间联合测试。

按照 1999 年 EU 标准测试方法,英国 Leatherhead 食品研究实验室组织了对椰子油、猪脂、solin 油、橄榄油和棕榈硬脂的测试,结果见表 A.1。

表 A.1 椰子油、猪脂、solin 油、橄榄油和棕榈硬脂测试结果

	椰子油	猪脂	solin 油	橄榄油	棕榈硬脂
实验室数量	14	13	15	16	16
平均值/[m mol/kg(meq/kg)]	0.67(1.34)	1.44(2.89)	1.56(3.11)	12.0(24.10)	4.64(9.27)
重复性标准偏差 $S_r$ /[m mol/kg(meq/kg)]	0.036(0.072)	0.092(0.183)	0.080(0.160)	0.492(0.983)	0.364(0.728)
重复性限 $r$ /[m mol/kg(meq/kg)]	0.101(0.202)	0.256(0.513)	0.222(0.445)	1.376(2.752)	1.020(2.040)
再现性标准偏差 $S_R$ /[m mol/kg(meq/kg)]	0.174(0.349)	0.154(0.308)	0.494(0.988)	1.960(3.919)	1.214(2.427)
再现性限 $R$ /[m mol/kg(meq/kg)]	0.489(0.978)	0.431(0.862)	1.383(2.766)	5.488(10.975)	3.398(6.796)

1995 年,国际橄榄油协会对 3 个橄榄油样品进行了测试,结果见表 A.2。

表 A.2 橄榄油测试结果

	精炼橄榄油	橄榄油	毛橄榄油
平均值/[m mol/kg(meq/kg)]	6.56(13.11)	3.83(7.66)	6.14(12.27)
相对重复性标准偏差/(%)	11.53	6.05	6.50
重复性限 $r$ /[m mol/kg(meq/kg)]	2.12(4.23)	0.65(1.30)	1.12(2.23)
相对再现性标准偏差/(%)	12.48	13.24	13.52
再现性限 $R$ /[m mol/kg(meq/kg)]	2.29(4.58)	1.42(2.84)	2.32(4.65)

1994 年,英国组织对猪脂、牛脂、牛肉脂进行了测试,结果见表 A.3。

表 A.3 猪脂、牛脂、牛肉脂测试结果

	猪 脂	牛 脂	牛肉脂
实验室数量	11	11	11
可接受结果的数量	11	11	11
平均值/[m mol/kg(meq/kg)]	2.4(4.9)	3.4(6.7)	(5.4)
重复性限 $r$ /[m mol/kg(meq/kg)]	0.2(0.4)	0.55(1.1)	0.2(0.5)
再现性限 $R$ /[m mol/kg(meq/kg)]	1.2(2.4)	2.8(5.7)	2.9(5.8)

参 考 文 献

- [1] ISO 5555:1991 动植物油脂——扦样(Animal and vegetable fats and oils—Sampling)
  - [2] ISO 5725:1986 实验方法的精密度——采用联合实验室测试,确定标准方法的重复性和再现性 (Precision of test methods—Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests)
  - [3] ISO 5725-1:1994 测定方法和结果的准确度——第1部分:原理和定义 [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results—Part 1: General principles and definitions]
  - [4] ISO 5725-2:1994 测定方法和结果的准确度——第2部分:测试标准测定方法的重复性和再现性的基本方法 [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]
-