

ICS 65.120
CCS B 46

NY

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4423—2023

饲料原料 酸价的测定

Feed materials—Determination of acid value

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 发布



前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由农业农村部畜牧兽医局提出。

本文件由全国饲料工业标准化技术委员会(SAC/TC 76)归口。

本文件起草单位：浙江省动物疫病预防控制中心(浙江省兽药饲料监察所)。

本文件主要起草人：王彬、侯轩、陈洁、任玉琴、周丰超、陈晓林、蔡文金、冯肖肖、虞一聪、葛孟昀。



饲料原料 酸价的测定

1 范围

本文件描述了饲料原料中酸价的3种测定方法——冷溶剂电位滴定法(第一法)、冷溶剂指示剂滴定法(第二法)和热乙醇指示剂滴定法(第三法)。

本文件适用于饲料原料酸价的测定。

第一法适用于在常温下能够被冷溶剂完全溶解成澄清溶液的油脂或试样中提取的油脂,包括油料籽实及其加工产品、谷物及其加工产品、奶油及其加工制品、陆生动物产品及其副产品、水生生物及其副产品、其他植物和藻类及其加工产品。

第二法适用于在常温下能够被冷溶剂完全溶解成澄清溶液的油脂或试样中提取的油脂,包括油料籽实及其加工产品、谷物及其加工产品、奶油及其加工制品、陆生动物产品及其副产品、水生生物及其副产品、其他植物和藻类及其加工产品。不适用于辣椒油、米糠油等颜色较深的油脂以及米糠、统糠、稳定化米糠等提取后油脂试样颜色较深的饲料原料。

第三法适用于在常温下不能被冷溶剂完全溶解成澄清溶液的油脂或试样中提取的油脂,包括氢化脂肪、棕榈脂肪粉。

冷溶剂滴定以电位滴定法作为仲裁法。

本文件检出限为0.04 mg/g,定量限为0.08 mg/g。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

酸价 acid value

中和1 g油脂中游离脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数。

4 冷溶剂电位滴定法(第一法)

4.1 原理

样品中的油脂用石油醚提取,乙醚-异丙醇混合溶液溶解,用氢氧化钠或氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液中和和试样溶液中游离脂肪酸,所引起的“pH突跃”作为滴定终点判定依据,以消耗的标准滴定溶液体积计算油脂试样的酸价。

4.2 试剂或材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

4.2.1 水:GB/T 6682,三级。

4.2.2 石油醚:沸程为30℃~60℃。

4.2.3 乙醇。

- 4.2.4 无水硫酸钠:110 °C干燥 3 h,取出、冷却,装入密闭容器中保存。
- 4.2.5 乙醚-异丙醇混合溶液:将乙醚与异丙醇进行等体积混匀。临用现配。
- 4.2.6 氢氧化钠标准滴定溶液或氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 0.5 mol/L ,按 GB/T 601 的规定配制和标定,或购置有证标准滴定溶液。

4.3 仪器设备

- 4.3.1 分析天平:精度为 0.1 mg、0.01 g。
- 4.3.2 往返式振荡器:振荡频率不低于 100 次/min。
- 4.3.3 离心机:转速不低于 8 000 r/min。
- 4.3.4 电热恒温干燥箱:精度 ± 2 °C。
- 4.3.5 旋转蒸发器。
- 4.3.6 自动电位滴定仪:滴定精度 0.01 mL/滴,电信号测量分辨率达 0.1 mV;具备动态滴定或等量滴定控制功能;配备 10 mL 或 20 mL 的滴定液加液管;滴定管的出口处配备防扩散头。
- 4.3.7 非水相专用复合 pH 电极或性能相当的电极。
- 4.3.8 搅拌器。
- 4.3.9 粉碎机。

4.4 样品

4.4.1 动植物油脂

- 4.4.1.1 油脂样品常温下呈液态,且为澄清液体时,充分混匀后直接取样。
- 4.4.1.2 油脂样品常温下呈固态,或为浑浊液体时,应将油脂样品置于电热恒温干燥箱中加热熔化(干燥箱温度不高于油脂熔点 10 °C),如样品变为澄清液体,则充分混匀后直接取样;如为浑浊液体,则加入适量无水硫酸钠(4.2.4),反复振摇,离心取上清液。
- 4.4.2 油料籽实及其加工产品、谷物及其加工产品、陆生动物产品及其副产品、水生生物及其副产品、其他植物和藻类及其加工产品(不包括动植物油脂)

对油菜籽、芝麻、葵花籽仁等脂肪含量较高的小粒油料,取具有代表性的去杂样品适量,用粉碎机粉碎;对花生仁和核桃仁等脂肪含量较高的大粒油料,取具有代表性的去杂样品适量,将其剪碎或切片后,采用粉碎机粉碎。籽实类样品粉碎后应立即进行油脂提取。

4.4.3 奶油及其加工制品

- 4.4.3.1 奶油[黄油]:取代表性样品,置于 50 °C~60 °C 电热恒温干燥箱中加热熔化,混匀后进行油脂提取。
- 4.4.3.2 稀奶油:取代表性样品,混匀后进行油脂提取。

4.5 试验步骤

4.5.1 油脂提取

动植物油脂试样直接进行称量,其他类产品按以下方式提取:

- a) 油料籽实及其加工产品、谷物及其加工产品、陆生动物产品及其副产品、水生生物及其副产品、其他植物和藻类及其加工产品:取有代表性的试样适量(根据含油量称取),置广口瓶中,加入 4 倍体积石油醚(4.2.2),用玻璃棒搅拌混匀后密塞,于往返式振荡器上振摇 2 h。取出溶液及样品,置 50 mL 离心管中,于 8 000 r/min 离心 5 min,取上清液置水浴温度不高于 40 °C 的旋转蒸发器内,负压条件下,将其中的溶剂旋转蒸干,取残留的液体油脂作为试样。
- b) 奶油及其加工制品:取代表性试样适量(根据含油量称取),置广口瓶中。加入 4 倍体积石油醚(4.2.2),用玻璃棒搅拌混匀后密塞,置往返式振荡器上振摇 2 h,取出,置 50 mL 离心管中,于 8 000 r/min 离心分离 5 min,取上清液置水浴温度不高于 40 °C 的旋转蒸发器内,负压条件下,将其中的溶剂彻底旋转蒸干,取残留的液体油脂作为试样。若残留的油脂浑浊,将提取液转移至离心管中,8 000 r/min 离心分离 5 min,取上清液作为试样。若残留的油脂中含有的水分无法通过离

心除去,可按每 10 g 油脂加 1 g ~2 g 无水硫酸钠(4.2.4),振荡混合吸附脱水,再次 8 000 r/min 离心 5 min 分离,取上清液作为试样。

4.5.2 试样称量

平行做 2 份试验。宜按照表 1 的称样量,精确称取 4.5.1 中制备的试样,置滴定杯中,若检测后发现该试样的酸价范围与表 1 对应的称样量不符,则宜再次按照表 1 调整称样量后重新测定。

表 1 称样量

酸价范围 mg/g	称样量 g	标准滴定溶液浓度 mol/L
<1	20	0.1
≥1~<4	10	0.1
≥4~<15	2.5	0.1
≥15~<50	1.0	0.1
≥50	0.5	0.5

4.5.3 测定

准确加入 60 mL~100 mL 乙醚-异丙醇混合溶液(4.2.5)于滴定杯中,再加入 1 颗干净的聚四氟乙烯磁力搅拌子或放入自动搅拌转子,以适当的转速搅拌至少 20 s,使油脂试样完全溶解并形成澄清溶液,维持搅拌状态。然后将已连接在电位滴定仪上的电极和滴定管滴头完全浸没在样品溶液中,注意不可与滴定杯壁和旋转的搅拌子触碰。启动电位滴定仪,用标准滴定溶液(4.2.6)滴定,测定时自动电位滴定仪的参数如下:

- 滴定模式:启用动态滴定模式或等量滴定模式;
- 启动实时自动监控功能,由微机实时绘制相应的 pH-滴定体积实时变化曲线及对应的一阶微分曲线;
- 加液体积:动态滴定模式的最小加液体积为 0.005 mL~0.010 mL,最大加液体积为 0.1 mL~0.2 mL(空白试验为 0.010 mL~0.030 mL);等体积滴定模式的加液体积 0.005 mL~0.010 mL;
- 预滴定体积:0.2 mL(空白试验 0.05 mL);
- 滴定速度:0.5 mL~6 mL;
- 信号漂移:30 mV~50 mV;
- 停止等当点个数:5~9;
- 电位评估值(阈值):30~100;
- 等当点确认方式:全部;
- 终点判定方法:以“pH 突跃”导致的等当点所对应的体积为滴定终点(见附录 A 中图 A.1)。若在一个“pH 突跃”上产生多个等当点,以一阶微分曲线峰值最大的等当点对应的体积作为滴定终点(见图 A.2);若在整个滴定过程中出现多个“pH 突跃”导致的等当点,以“突跃”起点的 pH 最符合或接近于 pH 7.5~9.5 范围的等当点对应的体积为滴定终点(见图 A.3)。

每个样品滴定结束后,电极和滴定管滴头应用溶剂冲洗干净,再用适量的蒸馏水冲洗后方可进行下一个样品的测定;搅拌子先后用溶剂和蒸馏水冲洗干净并用纸巾拭干后方可重复使用。

4.5.4 空白试验

取另一干净的滴定杯,准确加入与 4.5.3 中试样测定时相同体积的乙醚-异丙醇混合溶液(4.2.5),按 4.5.3 中相关的自动电位滴定仪参数进行测定,获得空白滴定体积 V_0 。滴定结束后,电极和滴定管头先后用乙醇(4.2.3)和水冲洗干净,拭干后将电极放入电极保存液中保存。

4.6 试验数据处理

酸价以质量分数计,按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{(V - V_0) \times c \times 56.1}{m} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω ——酸价的数值,单位为毫克每克(mg/g);
- V ——试样消耗的标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试验消耗的标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- 56.1 ——氢氧化钾的摩尔质量的数值,单位为克每摩尔(g/mol);
- m ——油脂试样质量的数值,单位为克(g)。

测定结果以平行测定的算术平均值表示,结果保留 3 位有效数字。

4.7 精密度

在重复性条件下,2 次独立测定结果与其算术平均值的绝对差值不应超过算术平均值的 15%。

5 冷溶剂指示剂滴定法(第二法)

5.1 原理

样品中的油脂用石油醚提取,乙醚-异丙醇混合溶液溶解,用氢氧化钠或氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液中和试样溶液中游离脂肪酸,用指示剂指示滴定终点。以消耗的标准滴定溶液体积计算油脂试样的酸价。

5.2 试剂或材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

5.2.1 水:GB/T 6682,三级。

5.2.2 石油醚:沸程为 30 °C~60 °C。

5.2.3 无水硫酸钠:110 °C干燥 3 h,取出、冷却,装入密闭容器中保存。

5.2.4 乙醚-异丙醇混合溶液:将乙醚与异丙醇进行等体积混匀。临用现配。

5.2.5 氢氧化钠标准滴定溶液或氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 0.5 mol/L ,按 GB/T 601 的规定配制和标定,或购置有证标准滴定溶液。

5.2.6 酚酞指示剂:称取 1 g 酚酞,加 100 mL 乙醇,搅拌使溶解,混匀。有效期 3 个月。

5.2.7 百里香酚酞指示剂:称取 2 g 百里香酚酞,加 100 mL 乙醇,搅拌使溶解,混匀。有效期 3 个月。

5.3 仪器设备

5.3.1 分析天平:精度为 0.1 mg、0.01 g。

5.3.2 往返式振荡器:振荡频率不低于 100 次/min。

5.3.3 离心机:转速不低于 8 000 r/min。

5.3.4 电热恒温干燥箱:精度 ± 2 °C。

5.3.5 旋转蒸发器。

5.3.6 10 mL 碱式滴定管。

5.3.7 粉碎机。

5.4 样品

同 4.4。

5.5 试验步骤

5.5.1 油脂提取

同 4.5.1。

5.5.2 称量

平行做 2 份试验。宜按照表 1 称取 5.5.1 中制备的试样,置于 250 mL 锥形瓶中。若检测后发现该试样的酸价范围与表 1 对应的称样量不符,则宜再次按照表 1 调整称样量后重新测定。

5.5.3 测定

在锥形瓶中加入乙醚-异丙醇混合溶液(5.2.4)60 mL~100 mL,充分振摇使试样溶解。加入酚酞指

示剂(5.2.6)3滴~4滴,用标准滴定溶液(5.2.5)滴定,当试样溶液初现微红色,且15 s内无明显褪色时,为滴定终点。同时进行空白试验。

对于略深色的油脂试样(如菜籽油、鱼油),需使用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(5.2.5)和百里香酚酞指示剂(5.2.7),滴定时,当溶液颜色变为蓝色时为滴定终点。同时进行空白试验。

5.6 试验数据处理

同4.6。

5.7 精密度

同4.7。

6 热乙醇指示剂滴定法(第三法)

6.1 原理

试样用70℃以上乙醇溶解,趁热用氢氧化钠或氢氧化钾-乙醇标准溶液滴定,中和试样溶液中游离脂肪酸,用指示剂指示滴定终点,以消耗的标准滴定溶液体积计算油脂试样的酸价。

6.2 试剂或材料

除非另有规定,仅使用分析纯试剂。

6.2.1 水:GB/T 6682,三级。

6.2.2 石油醚:沸程为30℃~60℃。

6.2.3 乙醇。

6.2.4 无水硫酸钠:110℃干燥3 h,取出、冷却,装入密闭容器中保存。

6.2.5 乙醚-异丙醇混合溶液:将乙醚与异丙醇进行等体积混匀。临用现配。

6.2.6 氢氧化钠标准滴定溶液或氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液: $c(\text{NaOH}$ 或 $\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ 或 0.5 mol/L ,按GB/T 601的规定配制和标定,或购置有证标准滴定溶液。

6.2.7 酚酞指示剂:称取1 g 酚酞,加100 mL 乙醇,搅拌使溶解,混匀。有效期3个月。

6.2.8 百里香酚酞指示剂:称取2 g 百里香酚酞,加100 mL 乙醇,搅拌使溶解,混匀。有效期3个月。

6.3 仪器设备

6.3.1 分析天平:精度为0.1 mg、0.01 g。

6.3.2 往返式振荡器:振荡频率不低于100次/min。

6.3.3 离心机:转速不低于8 000 r/min。

6.3.4 电热恒温干燥箱:精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.3.5 旋转蒸发器。

6.3.6 恒温水浴锅:精度 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。

6.3.7 10 mL 碱式滴定管。

4.3.8 粉碎机。

6.4 样品

同4.4。

6.5 试验步骤

6.5.1 油脂提取

同4.5.1。

6.5.2 称量

平行做2份试验。精密称取6.5.1中制备的试样适量,置于250 mL锥形瓶中。试样的称取量根据估计的酸价,宜按表1调整称量。若检测后,试样酸价与表1不符,则宜再次按照表1调整称样量后重新测定。

6.5.3 测定

在锥形瓶中加入 60 mL~100 mL 乙醇(6.2.3),置于 90 °C~100 °C 水浴中加热直到溶液微沸,混匀。取出,加入 0.5 mL~1 mL 酚酞指示剂(6.2.7),立即用标准滴定溶液(6.2.6)滴定,滴定过程中使试样溶液温度维持在 70 °C 以上,当溶液初现微红色且 15 s 内无明显褪色时为滴定终点。同时进行空白试验。

对于略深色的油脂试样,需使用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(6.2.6)和百里香酚酞指示剂(6.2.8)。滴定时,当溶液颜色变为蓝色时为滴定终点。同时进行空白试验。

6.6 试验数据处理

同 4.6。

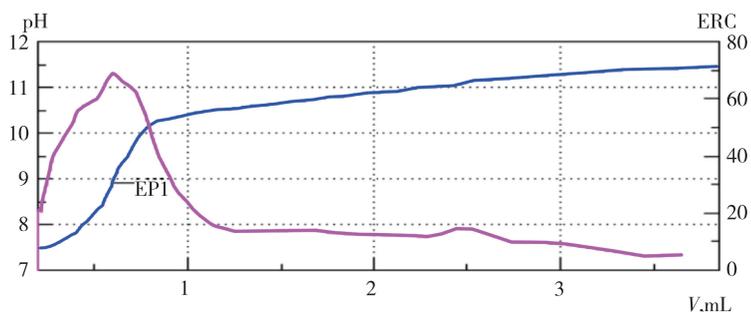
6.7 精密度

同 4.7。

附录 A
(资料性)
自动电位滴定曲线

A.1 典型的 pH-滴定体积实时变化曲线

见图 A.1。



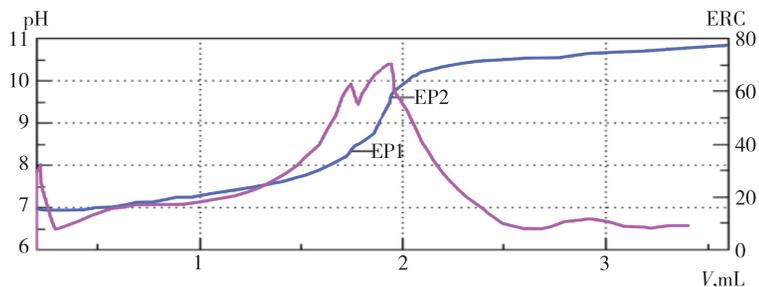
标引序号说明:

EP1——pH 8.918, 0.599 2mL。

图 A.1 典型的 pH-滴定体积实时变化曲线

A.2 “pH 突跃”中多个一阶微分峰的 pH-滴定体积实时变化曲线

见图 A.2。



标引序号说明:

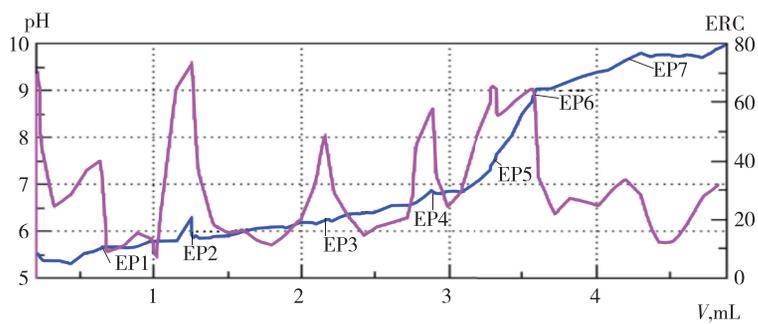
EP1——pH 8.333, 1.734 4 mL;

EP2——pH 9.621, 1.943 2 mL。

图 A.2 “pH 突跃”中多个一阶微分峰的 pH-滴定体积实时变化曲线(滴定终点为 1.943 2 mL)

A.3 多次“pH 突跃”的 pH-滴定体积实时变化曲线

见图 A.3。



标引序号说明:

- EP1——pH 5.648,0.642 1 mL;
- EP2——pH 5.982,1.256 2 mL;
- EP3——pH 6.266,2.156 7 mL;
- EP4——pH 6.800,2.885 2 mL;
- EP5——pH 7.509,3.308 3 mL;
- EP6——pH 8.901,3.578 9 mL;
- EP7——pH 9.677,4.230 8 mL。

图 A.3 多次“pH 突跃”的 pH-滴定体积实时变化曲线 (滴定终点为 3.578 9 mL)