

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4424—2023

饲料原料 过氧化值的测定

Feed materials—Determination of peroxide 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：黄娟、陈勇、陈凯、任玉琴、袁璐、吴望君、周芷锦、饶凤琴、阮鑫、孙冰冰、黄晓兵。



饲料原料 过氧化值的测定

1 范围

本文件描述了饲料原料过氧化值的指示剂滴定和电位滴定测定方法。

本文件适用于饲料原料过氧化值的测定。

电位滴定法和指示剂滴定法适用于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。指示剂滴定法不适用于辣椒籽油、乌贼油、大豆磷脂油、大豆磷脂油粉等油脂或油脂产品。

本文件电位滴定法检出限为 0.1 mmol/kg(0.002 5 g/100 g),定量限为 0.4 mmol/kg(0.01 g/100g);指示剂滴定法检出限为 0.3 mmol/kg(0.007 6 g/100 g),定量限为 1.2 mmol/kg(0.030 4 g/100 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

过氧化值 peroxide value

油脂中过氧化物的量值。

注:以 1 kg 油脂中活性氧的毫摩尔数或以过氧化物相当的碘的质量分数表示过氧化物的量。

4 电位滴定法(仲裁法)

4.1 原理

油脂氧化过程中产生的过氧化物,与碘化物反应时生成碘,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘,电位滴定仪指示滴定终点。

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 异辛烷。

4.2.3 冰乙酸。

4.2.4 无水硫酸钠:110 °C烘 3 h,取出、冷却,装入密闭容器中备用。

4.2.5 石油醚:沸程为 30 °C~60 °C,不含过氧化物。

注:过氧化物检查方法:量取 100 mL 石油醚于旋转蒸发仪的蒸馏瓶中,于 40 °C 的水浴中蒸干。用 30 mL 异辛烷-冰乙酸混合溶液(4.2.6)分 3 次洗涤蒸馏瓶,合并洗涤液于 250 mL 碘量瓶中。加入 1.00 mL 碘化钾饱和溶液(4.2.7),塞紧瓶盖,并轻轻振摇 0.5 min,在暗处放置 3 min 后,加 1 mL 淀粉指示液(5.2.9),混匀,观察颜色变化,如有蓝色出现,表明该石油醚含有过氧化物,需蒸馏处理后使用;如未出现蓝色,表明该石油醚不含过氧化物。

4.2.6 异辛烷-冰乙酸混合溶液:异辛烷+冰乙酸=40+60,临用现配。

4.2.7 碘化钾饱和溶液:称取 20 g 碘化钾,加入 10 mL 新煮沸冷却的水溶解,混匀,于棕色瓶中,避光保

存。使用前检查:在 30 mL 异辛烷-冰乙酸混合液(4.2.6)中添加 1.00 mL 碘化钾饱和溶液和 2 滴淀粉指示液(5.2.9),若出现蓝色,并需用 1 滴以上的 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.2.9)才能消除,则表明此碘化钾饱和溶液不能使用,应重新配制。

4.2.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液 I, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1 \text{ mol/L}$:按 GB/T 601 的规定配制和标定,或购置有证标准滴定溶液。

4.2.9 硫代硫酸钠标准滴定溶液 II, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01 \text{ mol/L}$:取硫代硫酸钠标准滴定溶液 I(4.2.8),用新煮沸冷却的水稀释而成。临用现配。

4.3 仪器设备

4.3.1 分析天平:精度为 0.000 1 g。

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

4.3.3 粉碎机:粉碎细度 1 mm 以下。

4.3.4 旋转蒸发仪。

4.3.5 离心机:转速不低于 8 000 r/min。

4.3.6 电位滴定仪:精度为 $\pm 2 \text{ mV}$;配备复合铂环电极或其他性能相当的氧化还原电极。

4.3.7 搅拌器。

注:本方法所用器皿不能含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不能涂油。

4.4 样品

4.4.1 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。籽实类样品粉碎后立即提取。

注:粉碎机粉碎过程中不能明显发热。

4.4.2 动植物油脂(不包括奶油及其加工制品)

4.4.2.1 油脂样品常温下呈液态,且为澄清液体,则充分混匀后直接取样。

4.4.2.2 油脂样品常温下呈固态,或为浑浊液体,应将油脂样品置于电热恒温干燥箱中加热熔化(恒温干燥箱温度不高于油脂熔点 $10 \text{ }^\circ\text{C}$),如样品变为澄清液体,则充分混匀后直接取样;如样品仍为浑浊液体,则需加入适量无水硫酸钠,反复振摇,离心取上清液。

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 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 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试样称量,其他类产品按以下方式提取:

- 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置于磨口瓶中(根据油脂含量称取),加入 3 倍~5 倍样品体积的石油醚(4.2.5),摇匀,加入 20 g 无水硫酸钠(4.2.4),充分混合后密闭,静置浸提 12 h 以上,取石油醚层液体 8 000 r/min 离心 5 min,于旋转蒸发仪中 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下蒸干,残留物即为待测试样。
- 奶油[黄油]:取有代表性的试样约 100 g,加入 400 mL 石油醚(4.2.5),搅拌溶解,加入 20 g 无水硫酸钠(4.2.4),充分搅拌,静置,收集上清液于圆底烧瓶中,于旋转蒸发仪中 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下蒸干。若残留液体油脂仍显浑浊,则加 10 g 无水硫酸钠,搅拌,静置后取上层油脂,待测。
- 稀奶油:取有代表性的试样约 100 g 于磨口瓶中,加入 400 mL 石油醚(4.2.5),用玻璃棒充分搅

拌溶解试样,加 20 g 无水硫酸钠(4.2.4),继续用玻棒搅拌试样 10 min 以上,盖上瓶塞后静置 12 h 以上,收集上清液于圆底烧瓶中,试样中再次加入 200 mL 石油醚(4.2.5),玻璃棒搅拌 10 min 以上,静置至上清液澄清,收集上清液,合并 2 次上清液,于旋转蒸发仪中 40℃ 以下蒸干。若残留液体油脂仍然浑浊,则加 10 g 无水硫酸钠,搅拌,静置后取上层油脂,待测。

4.5.2 试样称量

平行做 2 份试验。宜按照表 1 称取 4.5.1 中制备的试样(精确至 0.000 1 g),置于滴定杯中。若检测后发现该试样的过氧化值范围与表 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 建议称样量

过氧化值范围 mmol/kg(g/100 g)	称样量 g	标准滴定溶液浓度 mol/L
<5(0~0.13)	5.0	0.01
≥5~<25(0.13~0.63)	5.0~2.0	
≥25~45(0.63~1.14)	1.0	

4.5.3 测定

在滴定杯(4.5.2)中加入 50 mL 异辛烷-冰乙酸混合溶液(4.2.6),轻轻振摇或超声使试样完全溶解。

若试样溶解性差(如大豆磷脂等),应重新称样,先向滴定杯中加入 20 mL 异辛烷(4.2.2),轻轻振摇或超声使试样完全溶解后再加 30 mL 冰乙酸(4.2.3),混合均匀。

向滴定杯中准确加入 0.5 mL 碘化钾饱和溶液(4.2.7),开动搅拌器,在合适的搅拌速度下反应(60±1) s,立即向滴定杯中加入 50 mL 水,插入电极和滴定头,待电位平衡后即可用硫代硫酸钠标准滴定溶液(4.2.9)进行电位滴定,记录滴定终点消耗的标准滴定溶液体积 V 。每完成一个样品的滴定后,须将搅拌器或搅拌磁子、滴定头和电极浸入异辛烷中清洗表面的油脂。

同时,不加试样,采用等量滴定模式按上述步骤进行空白试验,硫代硫酸钠标准滴定溶液加液量一般控制在 0.005 mL/滴。到达滴定终点后,记录消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积 V_0 。空白试验所消耗 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积不应超过 0.1 mL。

注 1:避免在阳光直射下进行试样测定。

注 2:根据仪器说明书选择合适的搅拌速度,确保试样混合均匀且不产生气泡。

4.6 试验数据处理

过氧化值以 1 kg 样品中活性氧的毫摩尔数表示,按公式(1)计算。

$$\omega = \frac{(V - V_0) \times c}{2 \times m} \times 1000 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ω ——过氧化值的数值,单位为毫摩尔每千克(mmol/kg);
- V ——试样油脂消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- V_0 ——空白试验消耗的硫代硫酸钠标准滴定溶液体积的数值,单位为毫升(mL);
- c ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度的数值,单位为摩尔每升(mol/L);
- 2 ——硫代硫酸钠与碘反应的摩尔换算系数;
- m ——油脂试样质量的数值,单位为克(g)。

过氧化值以过氧化物相当于碘的质量分数表示时,按公式(2)计算。

$$\omega' = \frac{(V - V_0) \times c \times 0.1269}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- ω' ——过氧化值的数值,单位为克每百克(g/100 g);
 - 0.126 9 ——与 1.00 mL 硫代硫酸钠标准滴定溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1.000 \text{ mol/L}$] 相当的碘的质量。
- 测定结果以平行测定的算术平均值表示,结果保留至小数点后 2 位。

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大于该算术平均值的10%。

5 指示剂滴定法

5.1 原理

油脂氧化过程中产生的过氧化物,与碘化物反应时生成碘,通过硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定析出的碘,指示剂指示终点。

5.2 试剂或材料

警示——使用三氯甲烷时佩戴口罩,在通风橱内进行。

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 冰乙酸。

5.2.3 三氯甲烷。

5.2.4 三氯甲烷-冰乙酸混合溶液:三氯甲烷+冰乙酸=40+60,临用现配。

5.2.5 碘化钾饱和溶液:称取20g碘化钾,加入10mL新煮沸冷却的水溶解,混匀,储存于棕色瓶中,避光保存。使用前检查:在30mL三氯甲烷-冰乙酸混合液(5.2.4)中添加1.00mL碘化钾饱和溶液和2滴淀粉指示液(5.2.9),若出现蓝色,并需用1滴以上的0.01mol/L硫代硫酸钠标准滴定溶液才能消除,则表明此碘化钾饱和溶液不能使用,应重新配制。

5.2.6 硫代硫酸钠标准滴定溶液 I, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$:按GB/T 601的规定配制和标定,或购置有证标准滴定溶液。

5.2.7 硫代硫酸钠标准滴定溶液 II, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01 \text{ mol/L}$:取硫代硫酸钠标准滴定溶液 I (5.2.6),用新煮沸冷却的水稀释而成。临用现配。

5.2.8 硫代硫酸钠标准滴定溶液 III, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.002 \text{ mol/L}$:取硫代硫酸钠标准滴定溶液 I (5.2.6),用新煮沸冷却的水稀释而成。临用现配。

5.2.9 淀粉指示液:称取0.5g可溶性淀粉,加5mL水调成糊状,边搅拌边缓缓倾入50mL沸水中,继续煮沸2min,放冷备用。临用现配。

5.3 仪器设备

5.3.1 分析天平:精度为0.0001g。

5.3.2 滴定管:10mL。

注:本方法所用器皿不能含有还原性或氧化性物质。磨砂玻璃表面不能涂油。

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 试样称量

平行做2份试验。宜按照表2称取5.5.1中制备的试样(精确至0.0001g),置于250mL碘量瓶中。若检测后发现该试样的过氧化值范围与表2对应的称样量不符,则宜再次按照表2,调整称样量后重新测定。

表2 建议称样量

过氧化值范围 mmol/kg(g/100g)	称样量 g	标准滴定溶液浓度 mol/L
<5(0~0.13)	2.0	0.002
≥5~<25(0.13~0.63)	5.0~2.0	0.01
≥25~45(0.63~1.14)	1.0	0.01

5.5.3 测定

在碘量瓶(5.5.2)中加入 30 mL 三氯甲烷-冰乙酸混合溶液(5.2.4),轻轻振摇或超声使试样完全溶解。

若试样溶解性差,应重新称样,先向碘量瓶中加入 10 mL 三氯甲烷(5.2.3),轻轻振摇或超声使试样完全溶解,再加入 20 mL 冰乙酸(5.2.2),混合均匀。

准确加入 1 mL 碘化钾饱和溶液(5.2.5),塞紧瓶盖,并轻轻振摇 0.5 min,在暗处放置 3 min±2 s,取出,加 100 mL 水,摇匀后立即用硫代硫酸钠标准滴定溶液(5.2.7、5.2.8)滴定,滴定至淡黄色时,加 1 mL 淀粉指示液(5.2.9),继续滴定并强烈振摇至溶液蓝色消失为终点。

同时,不加试样,按上述步骤进行空白试验。空白试验所消耗 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积不得超过 0.1 mL,或所消耗 0.002 mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液体积不得超过 0.5 mL。

5.6 试验数据处理

同 4.6。

5.7 精密度

同 4.7。
