

电位滴定法测定牛油、棕榈油中的酸价

方案编号：HM-DW-006

适用仪器：HM-D 系列电位滴定仪（D1-D4 通用，非水相酸碱滴定专用复合 pH 电极）

发布日期：2026 年 04 月 23 日

1 前言

酸价是评价油脂及含油食品新鲜程度和品质劣变的重要指标，反映样品中游离脂肪酸的总量。食品在加工、储藏过程中，由于酶、微生物、光照或高温作用，脂肪会逐渐水解或氧化产生游离脂肪酸，导致酸价升高，进而产生不愉快气味（哈喇味），严重影响食品的风味、色泽及食用安全。酸价是我国食品安全国家标准中衡量食用油、糕点、坚果、调味料等含油食品质量的关键强制性指标。

传统的酸价测定采用手工滴定法，依靠指示剂颜色变化判定终点，对于深色油脂或浑浊样品，终点判断极为困难，易受人为因素影响。本方案依据《GB 5009.229-2025 食品安全国家标准 食品中酸价的测定》中第二法（冷溶剂自动电位滴定法），采用自动电位滴定仪测定食品中的酸价。该方法通过监测滴定过程中的 pH 突跃自动判定终点，彻底解决了深色样品终点难判定的问题，具有操作简便、结果准确、重复性好、适用范围广的特点，适用于动植物油脂、含油食品及食品加工过程中油脂酸价的快速、批量检测。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

HM-D 系列电位滴定仪（D1-D4 任一型号）；非水相酸碱滴定专用复合 pH 电极（采用 Ag/AgCl 内参比，移动套管式隔膜）；磁力搅拌器；分析天平（感量 0.001 g 和 0.01 g）；滴定杯（200 mL）；实验室榨油机（螺旋压榨、非加热式）；索氏抽提装置；旋转蒸发仪；恒温水浴锅；恒温鼓风干燥箱；离心机（转速 ≥ 8000 r/min）；食品粉碎机或捣碎机等。



图 1：HM-D 系列电位滴定仪

2.2 试剂

异丙醇（分析纯）；无水乙醚（分析纯）；95%乙醇（分析纯）；石油醚（沸程 30℃~60℃）；无水硫酸钠（分析纯）；液氮（纯度>99.99%）；氢氧化钾（分析纯）；氢氧化钠（分析纯）。氢氧化钾或氢氧化钠标准滴定溶液（0.5 mol/L、0.1 mol/L、0.05 mol/L，按 GB/T 601 配制和标定，或购买有证标准物质）。

冷溶剂：将无水乙醚与异丙醇（或 95%乙醇）按 1:1 的体积比混合均匀，现用现配。

3 实验方法

【特别提示】以下实验以牛油为例展示说明。

3.1 试样制备

不同类型的样品制备方法如下：

动植物油脂、起酥油等：液态样品混匀取样；固态样品置于温水浴（≤50℃）或烘箱中加热熔化后混匀取样。若试样浑浊、分层，按附录 A 进行除杂脱水。



图 2：样品及前处理展示

3.2 试样称量

根据估计的酸价范围，按表 1 称取油脂试样（精确至 0.001 g）于 200 mL 滴定杯中。

表 1 油脂试样称样量及标准滴定溶液浓度选择

估计的酸价 (mg/g)	最小称样量 (g)	滴定液浓度 (mol/L)	试样称重的精确度/g
0~1	20 (动植物油脂) 5 (动植物油脂除外)	0.05 或 0.1	0.001
1~4	10 (动植物油脂) 5 (动植物油脂除外)	0.05 或 0.1	0.001
4~15	2.5	0.1	0.001
15~75	0.5~3.0	0.1 或 0.5	0.001
> 75	0.2~1.0	0.5	0.001

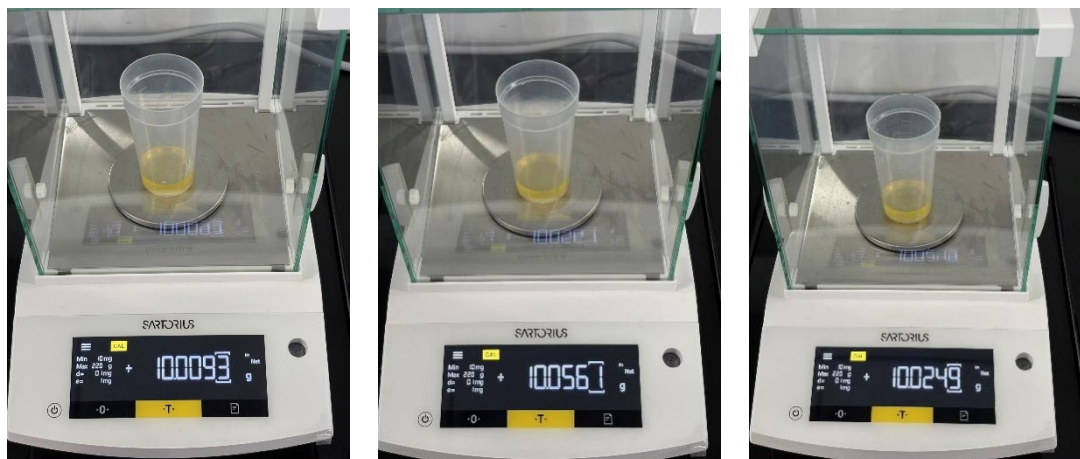


图 3：样品称量过程展示

3.3 电极准备

实验前，使用 pH 4.0、7.0、9.0 标准缓冲液校正非水相 pH 电极，确保电极斜率在 95%以上，零点偏移在合理范围内。由于使用非水溶剂体系，响应时间可能略慢，需确保电极稳定。

3.4 样品测定步骤

向盛有试样的滴定杯中加入 60mL 冷溶剂，放入聚四氟乙烯磁力搅拌子，置于搅拌器上搅拌至试样完全溶解。将已校正的电极和滴定管插入液面下（注意电极玻璃泡和防护扩散头勿碰杯壁），启动动态滴定模式。用氢氧化钾或氢氧化钠标准滴定溶液滴定，仪器自动绘制 pH-滴定体积曲线及一阶微分曲线。

注：牛油测定过程中需保持溶剂或滴定杯的适当温度（如 40~50℃），否则可能影响滴定的准确性。

终点判定：以“pH 突跃”导致的一阶微分曲线峰顶点为滴定终点。若出现多次突跃（如米糠油），取 pH 7.5~9.5 范围内的突跃起点对应终点。滴定结束记录消耗体积 V。同时进行空白试验，记录空白体积 V₀。



图 4：滴定过程及滴定曲线与一阶微分曲线示意图

3.5 电位滴定仪参数设置

参数项	设置值	说明
滴定类型	酸碱	酸碱滴定
终点方法	自动	/
滴定方式	动态	自动控制滴定速度
滴定剂浓度	0.04998mol/L	/
最小添加体积	0.005mL	精细控制
最大添加体积	0.1mL	滴定效率
推挤等待	1000ms	系统平衡，数据稳定
突跃量	0.8	灵敏度调节
预加滴定体积	0	未知样品，避免偏差
搅拌速度	中速（9-10）	混合均匀，防气泡
预搅拌时间	60s	体系均一性
电极类型	非水相酸碱复合电极	酸碱反应体系

4 结果与讨论

4.1 计算公式

试样中酸价（以 KOH 计）按下式计算：

$$\text{式中：} X = \frac{(V - V_0) \times c \times 56.1}{m}$$

X：酸价，单位为毫克每克（mg/g）

V：滴定试样液消耗的标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）

V₀：空白试验消耗的标准滴定溶液体积，单位为毫升（mL）

c：标准滴定溶液的浓度，单位为摩尔每升（mol/L）

56.1：氢氧化钾的摩尔质量，单位为克每摩尔（g/mol）

m：油脂试样的质量，单位为克（g）

计算结果保留：酸价≤1 mg/g 时保留 2 位小数；1 mg/g < 酸价 ≤ 100 mg/g 时保留 1 位小数；酸价 > 100 mg/g 时保留至整数位。

4.2 测试结果

样品名称	取样量（g）	KOH 浓度（mol/L）	V ₁ （mL）	V ₀ （mL）	酸值（mg/g）	平均值（mg/g）
牛油样品-1	10.0093	0.04998	4.706	0.045	1.31	1.3
牛油样品-2	10.0561		4.691		1.30	
牛油样品-3	10.0249		4.685		1.30	

注：此处以牛油为例展示

4.3 精密度

当酸价 ≤ 1 mg/g 时，在重复性条件下获得的两次独立测定结果的绝对差值不应超过算术平均值的 15%；当酸价 > 1 mg/g 时，绝对差值不应超过算术平均值的 12%。本方案结果符合 GB 5009.229-2025 标准要求。

5 方案特点与优势

5.1 方案合规性与权威性

标准完备：严格遵循 GB 5009.229-2025 《食品安全国家标准 食品中酸价的测定》第二法（自动电位滴定法），测定结果具有法律效力和权威性。

应用广泛：覆盖了从普通植物油到深色米糠油、从固态起酥油到半固态调味料的全品类检测需求。

5.2 针对深色与复杂基质的显著优势

终点判断客观：采用 pH 突跃判定终点，彻底解决了传统手工滴定中酚酞、百里香酚酞等指示剂在深色油样（如辣椒油、花椒油）或浑浊样品中无法辨色的问题。

抗干扰强：对于米糠油等具有多次 pH 突跃的特殊样品，HM-D 系列仪器可通过一阶微分曲线自动识别正确的突跃区间，无需人工干预。

5.3 HM-D 系列仪器核心优势

自动化程度高：从加液、滴定、识别终点到数据计算全自动完成，大幅提升检测效率，尤其适合批量样品分析。

数据可追溯：完整记录滴定曲线、一阶微分曲线及计算结果，满足实验室认证认可及质量管理体系对数据溯源性的严格要求。

非水相电极适配：配备专用非水相酸碱电极，移动套管式隔膜设计有效防止有机溶剂堵塞，延长电极寿命。

5.4 关键操作要点

溶剂环境：冷溶剂（乙醚-异丙醇）需现用现配，乙醚易燃易挥发，实验应在通风橱内进行。

电极维护：非水相滴定结束后，电极应用无水乙醇或专用溶剂清洗，再浸泡于饱和氯化钾水溶液中恢复水化层，以保证下次测量响应灵敏。

温度控制：滴定应在室温（25°C左右）下进行，避免温度波动对 pH 测量造成漂移。

样品处理：索氏抽提及旋转蒸发温度不得超过 40°C，防止油脂进一步氧化导致酸价升高。

6 结论

本方案为食品中酸价的测定提供了从标准解读、样品前处理、仪器测定到结果计算的完整解决方案。方法严格遵循 GB 5009.229-2025 国家标准，结合 HM-D 系列电位滴定仪的自动化优势与专用非水相电极，能够准确、高效地评估各类动植物油脂及含油食品的新鲜度和品质，是食品生产加工企业、第三方检测机构及政府监管部门进行质量控制与风险监测的可靠工具。

7 参考文献

- [1] GB 5009.229-2025 食品安全国家标准 食品中酸价的测定[S].
- [2] GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备[S].
- [3] GB 5009.3 食品安全国家标准 食品中水分的测定[S].

山东恒美电子科技有限公司 应用研究部