

碘量法测定坚果油的碘值 ——推荐一个分析化学综合实验

邓燕*

成都石室中学, 成都 610041

摘要: 介绍一个综合性的定量分析化学实验。实验以核桃和花生等坚果为研究对象, 采用有机溶剂萃取坚果中的油脂, 并利用间接碘量法测定油脂的“碘值”, 以衡量不同坚果油的不饱和度高低。学生通过该实验不仅能掌握液相萃取、减压过滤、旋转蒸发等样品前处理方法, 更好地理解 and 掌握间接碘量法的工作原理、实验操作和数据处理方法, 源于生活的实验素材还能进一步激发学生的学习兴趣。建议将本实验纳入本科定量分析化学综合实验课。

关键词: 坚果油; 碘量法; 碘值; 分析化学实验

中图分类号: G64; O6

Iodometry-Based Standardization of Iodine Value of Nut Oil: An Introduction of a Comprehensive Analytical Chemistry Experiment

Yan Deng*

Chengdu Shishi High School, Chengdu 610041, China.

Abstract: A comprehensive analytical chemistry experiment was introduced: oil in nuts like walnuts and peanuts was extracted by organic solvent and the iodine value of these oil was standardized *via* indirect iodometry to evaluate the degree of unsaturation of nut oil. By using purification techniques like extraction, filtration and distillation, as well as typical titrimetry like iodimetric method, students can interpret the experimental principles with their basic theoretical knowledge. Furthermore, life-based problem solving enhances their ability to solve problems and arouses their interest in chemistry.

Key Words: Nut oil; Iodimetric method; Iodine value; Analytical chemistry experiment

随着我国居民生活水平的提高, 坚果作为休闲食品越来越受到消费者的欢迎。坚果中富含油脂, 油脂是人体需要的重要营养素之一, 它在供给人体能量、合成人体细胞组织、合成生理活性物质、体内物质运输等方面发挥重要作用^[1], 尤其是不饱和脂肪酸甘油三酯, 因人体无法合成, 只能从食物中摄取, 故将其基本结构中的不饱和脂肪酸称作“必需脂肪酸”。因此, 坚果油脂中不饱和脂肪酸的含量是评价坚果营养水平的重要指标。油脂中不饱和脂肪酸的测定方法有气相色谱法^[2]、高效液相色谱法^[3]、质谱法^[4,5]、傅里叶红外光谱法^[6]和核磁共振法^[7,8], 以及传统的碘值测定法^[9], 其中基于碘量法的碘值测定法操作简便, 非常适合作为本科生定量分析化学实验。

碘值, 又称碘价, 是指 100 g 油脂在一定条件下吸收碘的克数^[9], 碘值越高意味着油脂的不饱和度越高, 一定程度上也意味着不饱和脂肪酸的含量越高。碘值的测定方法很多, 如氯化碘-乙醇法、

氯化碘-乙酸法、碘酞法、溴化法、溴化碘法等, 其中较为广泛采用的是氯化碘-乙酸法和碘酞法。本实验采用氯化碘-乙酸法测定花生油和核桃油的碘值, 并进行对比分析。

1 实验目的

- (1) 学习常见的样品前处理技术, 如萃取、减压过滤、旋转蒸发等;
- (2) 进一步了解间接碘量法的原理和应用;
- (3) 掌握定量分析数据处理方法。

2 实验原理

在溶剂中溶解油脂, 加入过量的氯化碘-乙酸溶液(韦氏液), 使油脂与氯化碘充分反应; 再加入碘化钾溶液, 使之与剩余的氯化碘作用析出碘, 并用硫代硫酸钠定量测定析出的碘, 同时做空白试验。最后结合油脂的用量计算每 100 g 油脂吸收氯化碘的量, 并换算成碘的克数, 即碘值。

3 实验部分

3.1 实验用品

3.1.1 仪器

配置循环水泵(力辰科技 SHZ-III)的旋转蒸发仪(上海亚荣 RE-2000B)和减压过滤装置, 数显恒温磁力搅拌器(大龙兴创 MS-H280), 电子天平(Shimadzu AUY120, 精度 0.0001 g), 家用料理棒(九阳 S5-F93)、碘量瓶(500 mL)、移液管(25 mL)、刻度吸量管(1 mL)、碱式滴定管(50 mL)。

3.1.2 试剂

重铬酸钾(基准试剂)购自科试试剂; 氯化碘、冰乙酸、五水硫代硫酸钠、碳酸钠、碘化钾、淀粉、浓盐酸、异己烷均为分析纯, 购自成都科隆化工; 花生和核桃均购自本地农贸市场(学生可依兴趣自选坚果品种)。

3.1.3 溶液的配制

韦氏液: 称取 15 g 氯化碘溶于 1000 mL 冰乙酸。

0.1 mol·L⁻¹ 硫代硫酸钠标准溶液^[10]: 称取 25 g 五水硫代硫酸钠溶于 300 mL 新煮沸冷却的去离子水, 加入 0.2 g 碳酸钠溶解后, 用新煮沸冷却的去离子水稀释至 1 L, 贮存于棕色瓶中, 放置 7 天后用重铬酸钾标定。

20%碘化钾溶液: 称取 20 g 碘化钾溶于 80 mL 去离子水中。

0.5%淀粉溶液: 称取 0.5 g 淀粉溶于 100 mL 煮沸的去离子水中, 冷却备用。

6 mol·L⁻¹ 盐酸: 取市售浓盐酸 100 mL, 加 100 mL 去离子水稀释。

3.2 实验过程

3.2.1 Na₂S₂O₃ 标准溶液的的标定

准确称取已于 120 °C 烘干至恒重的基准重铬酸钾 0.12 g 左右于碘量瓶中, 加入 25 mL 去离子水溶解, 加 2 g 碘化钾及 5 mL 6 mol·L⁻¹ 盐酸, 摇匀, 放置暗处反应 10 min。加 50 mL 去离子水, 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定至浅黄色后, 加 2 mL 淀粉溶液继续滴定至溶液蓝色恰好褪去且半分钟无变化即为滴定终点, 记录所用 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积 V_1 。重复测定 2-3 次, 实验数据记录在表 1 中。

3.2.2 坚果样品中油脂的提取

工业上从坚果中提取油脂通常有压榨法和浸取法^[5]两种方法, 因浸取法更能体现化学实验室进行样品前处理的基本方法, 故本实验选取浸取法进行油脂的提取。花生去壳去皮后得到花生仁, 称取适量花生仁(10.03 g)用料理棒进行机械研磨得到花生粉。将所有粉末全部转移到烧杯中, 加入 15 mL 异己烷进行浸取^[6], 用磁力搅拌器在室温下搅拌过夜。然后将所得混合物进行减压过滤以除去滤渣, 所得滤液转移至圆底烧瓶(洗净干燥, 提前称质量), 用旋转蒸发仪在室温下进行旋蒸以除去

异己烷, 获得花生油, 称量其质量为 4.11 g, 4 °C 冷藏保存待用。

核桃去核后得到核桃仁, 按照处理花生仁的方法进行实验, 共用去核桃仁 10.23 g, 提取核桃油 2.96 g, 4 °C 冷藏保存待用。

3.2.3 碘值的测定

准确称取花生油 0.2 g 左右于 500 mL 碘量瓶中, 加入 20 mL 异己烷, 置于磁力搅拌器上使样品溶解, 用移液管准确移取 25.00 mL 韦氏液加入到样品中, 塞紧瓶塞, 并用少量碘化钾溶液封口, 摇匀后放置暗处反应 1 h 后, 沿瓶口加入 10 mL 20% 碘化钾溶液, 稍加摇动, 以 100 mL 水冲洗瓶塞及瓶口后, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色, 加入 2 mL 0.5% 淀粉溶液继续滴至溶液蓝色恰好褪去且半分钟无变化即为终点, 记录所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积 $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 。重复测定 2–3 次, 实验数据记录在表 2 中。

取核桃油脂进行上述相同实验, 并重复测定 2–3 次, 实验数据记录在表 2 中。

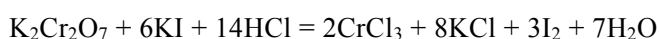
3.2.4 空白样品的测定

取 20 mL 异己烷于碘量瓶, 用移液管准确移取 25.00 mL 韦氏液加入到碘量瓶, 按 3.2.3 小节中方法进行测定, 并重复 2–3 次。

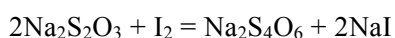
4 实验数据分析

4.1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

一定量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与足量 KI 在酸性溶液中可以定量地析出 I_2 :



用未知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 , 发生反应:



由定量关系 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \sim 3\text{I}_2 \sim 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 可知 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度 c 按下式计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{6000m}{294.2V}$$

式中: $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的准确浓度, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; m 为基准试剂 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的准确质量, 单位为 g; V 为消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积, 单位为 mL。

表 1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液标定实验数据

$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/\text{g}$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL}$	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\bar{c}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	RSD/%
0.1304	27.71	0.0960	0.0954	0.57
0.1129	24.25	0.0949		
0.1258	26.96	0.0952		

RSD 指三次测量结果的相对标准偏差

根据表 1 数据计算出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度为 $0.0954 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此即实验所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度。

4.2 坚果样品不饱和脂肪酸含量分析

样品的碘值 $I\cdot V$ 按下式计算:

$$I\cdot V = \frac{0.1269c(V_0 - V_1)}{m} \times 100$$

式中: c 为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度, 单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; V_0 为空白样品消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, 单位为 mL (实验方法 3.2.4 中平行三次测得的平均值为 40.68 mL); V_1 为油脂样品消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, 单位为 mL; m 为油脂样品的质量, 单位为 g。

油脂碘值测定数据及计算结果如表 2 所示。

表 2 核桃和花生油脂中碘值测定结果

油脂来源	出油率/%	油脂质量 m/g	V_1/mL	碘值 $I-V$	$I-V$ 平均值	RSD/%
花生	41.0	0.1959	27.37	82.25	80.74	2.40
		0.2214	25.79	81.42		
		0.2133	26.84	78.55		
核桃	28.9	0.2301	27.05	71.71	74.30	3.32
		0.1923	28.51	76.62		
		0.2102	27.73	74.58		

RSD 是指三次测量结果的相对标准偏差

从表 2 中数据可以看出, 花生油的碘值为 80.74, 核桃油的碘值为 74.30。在不考虑产地、采摘批次等因素的情况下, 花生油的碘值较高, 且花生出油率比核桃高。因此, 从油脂的不饱和度的角度来说, 核桃不如花生有营养。当然坚果的营养价值除了参考不饱和脂肪酸的含量外, 还需关注脂肪酸的种类及其他营养成分。

5 注意事项及教学建议

(1) 本实验适合安排在定量分析化学基础实验结束后, 学生有良好的滴定分析基础和样品前处理基本操作基础。

(2) 本实验实施时, 应由学生独立完成。在实验预习阶段, 充分了解碘值法测定油脂碘值的原理及操作注意事项。

(3) 实验所需溶液较多(包括韦氏液、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液、20%碘化钾溶液、0.5%淀粉溶液、 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸), 为节约课时, 建议由实验室统一配制。

(4) 建议实验分两阶段完成(共 12 时), 第一阶段为油脂的提取和硫代硫酸钠标准溶液的标定, 第二阶段为滴定分析油脂的碘值。考虑到油脂的萃取需过夜搅拌, 建议实验在第一天的下午开始, 完成标定、粉碎并开始萃取(4 学时), 第二天完成减压过滤、旋转蒸发和滴定分析(共 8 学时)。

(5) 若减压过滤仪器紧张, 可安排一部分学生用离心的方式来实现萃取后样品的分离。

(6) 坚果品种由学生自选(至少两种), 若学时有限, 可考虑去掉油脂的提取部分, 直接用商品化的食用油, 如橄榄油、花生油甚至调和油等作为分析对象。

6 结语

本文介绍了一个涵盖样品前处理和组分测定的定量分析化学综合实验。实验内容包括坚果中油脂的提取和油脂不饱和度的定量分析。本实验作为探究性实验已经在高中化学兴趣小组开展两年, 在实验过程中, 学生不但接触到了液相萃取、减压过滤、旋转蒸发等实用的样品前处理方法, 还在酸碱中和滴定的基础上, 进一步认识了氧化还原滴定的原理和应用, 开拓了高中生的视野, 同时也激发了他们的学习兴趣、培养了解决实际问题的能力。作者在指导高中生的过程中, 多次查阅分析化学实验相关的大学教材, 认为本实验不仅能够巩固化学专业本科生的化学理论知识、训练基本的实验操作, 而且还能够很好地培养他们分析解决问题的综合能力。

参 考 文 献

- [1] 张永刚, 印遇龙, 黄瑞林, 李铁军, 钟华宜. 食品科学, 2006, No. 1, 273.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 22223-2008. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [3] Hori, K.; Koriyama, N.; Omori, H.; Kuriyama, M.; Arishima, T.; Tsumura, K. *Lwt-Food Sci. Technol.* **2012**, 48 (2), 204.
- [4] 胡珺, 魏芳, 董绪燕, 吕昕, 李光明, 陈洪. 分析测试学报, **2012**, 31 (6), 749.
- [5] 陶健, 蒋炜离, 丁太春, 冯波, 靳立新, 程海芳. 中国食品学报, **2011**, 11 (8), 154.
- [6] 陆啸天. 甲基戊烷浸出膨化大豆料的研究与应用(硕士学位论文). 无锡: 江南大学, 2017.
- [7] Barison, A.; Pereira da Silva, C. W.; Campos, F. R.; Simonelli, F.; Lenz, C. A.; Ferreira, A. G. *Magn. Reson. Chem.* **2010**, 48 (8), 642.
- [8] 于修烛, 杜双奎, 岳田利, 王青林. 农业机械学报, **2009**, 40 (1), 114.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 5532-2008. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [10] 李克安. 分析化学教程. 北京: 北京大学出版社, 2005.