

# 甘蔗蜡皂化值的测定研究

王利军<sup>1</sup>, 郭海蓉<sup>1</sup>, 陈赶林<sup>2</sup>, 武晓云<sup>1</sup>, 唐丽<sup>1</sup>

(1. 广西大学轻工与食品工程学院, 广西 南宁 530004) (2. 中国农业科学院甘蔗研究中心, 广西 南宁 530007)

**摘要:** 分别采用国标法、电导滴定法、pH 值滴定法测定甘蔗蜡的皂化值, 探讨电导滴定法和 pH 值滴定法测定蔗蜡皂化值的操作条件, 并对测定结果进行分析。实验结果表明, 电导滴定法、pH 值滴定法能有效克服甘蔗蜡自身颜色的干扰, 测定结果准确可靠, 具有较好的相关性。

**关键词:** 甘蔗蜡; 皂化值; 国标法; 电导滴定法; pH 值滴定法

中图分类号: TE626.8<sup>+</sup>8; 文献标识码: A; 文章篇号:1673-9078(2007)06-0081-04

## Measure of Saponification Value of Sugarcane Wax

WANG Li-jun<sup>1</sup>, GUO Hai-rong<sup>1</sup>, CHEN Gan-lin<sup>2</sup>, WU Xiao-yun<sup>1</sup>, TANG Li<sup>1</sup>

(1. College of Light Industry and Food Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China) (2. Sugarcane Research Center, Chinese Academy of Agricultural Science, Guangxi Sugarcane Research Institute, Nanning 530007, China)

**Abstract:** Three methods for measure of saponification value of cane wax, including the National standard method, the conductometric titrimetry and the pH value titrimetry, were investigated here. Besides, the operating conditions of the conductimetric titrimetry and the pH value titrimetry were mainly discussed. It was found that Using the conductimetric titrimetry or the pH value titrimetry could effectively avoided the influence of the color of cane wax and the corresponding measuring results were accurate with a good relativity.

**Key words:** sugar cane wax; saponification value; Nation-Standard method; conductometric titrimetry; pH titrimetry

甘蔗蜡是甘蔗表皮的一种类脂物, 一般从甘蔗渣与糖厂滤泥中提取而得, 经过加工处理, 具有很高的经济价值<sup>[1]</sup>。有关蜡制品皂化值的测定一直没有明确的规定方法, 不同部门指定的方法的普遍性和测定结果再现性的差异, 导致了同一产品用不同的测定方法会得到不同的结果, 或采用同一种测定方法不能得到相同结果的情况, 严重影响了产品的使用<sup>[2]</sup>。甘蔗蜡的蜡脂含量不同, 皂化值也就不同, 皂化值是甘蔗蜡工业分析中的一个重要理化参数, 根据蔗蜡的皂化值可以推算出以其为基础的相关技术参数<sup>[3]</sup>。因此, 探求一种测定甘蔗蜡皂化值合适的方法, 为甘蔗蜡或其它蜡样的深加工提供一个准确的物化指标常数, 具有十分重要的现实意义。

目前皂化值的测定方法主要参照 GB/T5534-1995 进行测定。国标法是皂化值测定的常用方法, 但此法只适用于颜色较浅的动植物油脂物质。本研究拟采用电导滴定法、pH 滴定法来测定皂化值。电导滴定法和 pH 滴定法是一种新的方法, 能有效的克服样品本身颜色的干扰, 测定结果具有很好的准确性和精密度<sup>[4]</sup>。

收稿日期: 2007-03-12

作者简介: 王利军 (1982-), 男, 硕士研究生, 研究方向为碳水化合物提纯分离理论与技术

## 1 实验原理

### 1.1 国标法

在样品溶液中加入过量的 KOH 溶液, 在一定温度下回流皂化一定时间, 使之与样品液的皂化反应、中和反应尽可能充分进行, 用盐酸标准溶液滴定过量的 KOH 溶液, 酚酞指示剂确定反应终点, 通过空白实验便可以计算出样品的皂化值。

### 1.2 电导滴定法

在开始向样品溶液中滴加盐酸标准溶液之前, 由于过量 OH<sup>-</sup>的存在, 系统的电导率很高。随着盐酸标准溶液的滴加, OH<sup>-</sup>逐渐被 H<sup>+</sup>中和生成 H<sub>2</sub>O, 系统的电导率逐渐降低。当超过滴定终点后, 系统中的过量 H<sup>+</sup>又逐渐增多, 电导率又逐渐增大。因此, 电导滴定曲线存在一个最低转折点, 此转折点即为滴定终点。如图 1 所示。

### 1.3 pH 滴定法

同 1.2 所述, 当溶液中 OH<sup>-</sup>被 H<sup>+</sup>完全中和后, 溶液基本呈中性, pH 稳定在 7 (一般为 7~7.5) 左右, 随着盐酸标准溶液的增加, 溶液的 pH 值逐步下降。根据此原理, 测定各个时刻溶液的 pH 值, 找出 pH 为中性时刻的滴定值即可得到滴定终点。

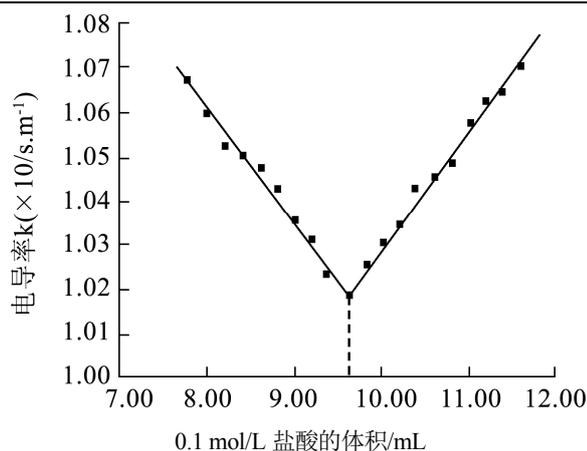


图1 盐酸加入量与电导率的对应关系图

## 2 材料与方法

### 2.1 原料与设备

甘蔗蜡样品：北京嘉德生化公司，参考皂化值为70~140 mg KOH/g，外观为黑色块状颗粒。

DDSJ-308A 型数字式电导率仪、Delta 320 pH 计、HJ-3 型恒温磁力搅拌器、恒温装置等。

氢氧化钾、盐酸、中性无水乙醇、异丙醇等，均为分析纯。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 国标法

准确称 1.00 g 样品于三口反应瓶中，加入 25 mL 0.5 mol/L 氢氧化钾-乙醇溶液。在一定温度条件下加热回流一段时间，然后用 50 mL 石油醚洗涤，滴 3 滴酚酞，趁热用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定至指示剂的粉色刚好消失，30 s 不再重现颜色，则表明已到终点。同时做空白实验。

#### 2.2.2 电导滴定法

准确称 1.00 g 样品于三口反应瓶中，加入 100 mL 的精制异丙醇溶液，水浴加热使之溶解，加入一定量的某浓度的氢氧化钾，在一定温度条件下回流皂化一段时间，待样品反应至溶液上清液清澈透明时，取下反应瓶。稍冷后，置于磁力搅拌器上，调节适当的搅拌速度，插入电极，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定。以电导法确定其反应的滴定终点，同时作空白试验。

#### 2.2.3 pH 滴定法测皂化值

操作步骤同 2.2.2，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定，在滴定时测定溶液系统的 pH 值，根据 pH 变化确定其滴定终点，同时作空白试验。

### 2.3 皂化值的计算

$$\text{皂化值} = \frac{56.11 \times C \times (V_1 - V_2)}{M}$$

式中：C-盐酸标准溶液的浓度，mol/L；V<sub>1</sub>-空白所消耗盐酸标准溶液体积，mL；V<sub>2</sub>-样品所消耗盐酸标准溶液体积，mL；M-样品质量，g；56.11-氢氧化钾摩尔质量。

## 3 结果与讨论

### 3.1 国标法

由于样品的色泽为棕褐色，样品皂化液的色值较深，用国标法测定其皂化值时，终点难以判断。实验无法用国标法测定蔗糖蜡的皂化值。

### 3.2 电导滴定法

在加入过量碱液条件下，皂化时间、温度以及碱液浓度对皂化反应的影响较大，实验对其进行三因素三水平的正交试验，以确定最佳的操作条件。表 1 为电导滴定法测定皂化值的正交试验结果。

表 1 电导滴定法测定皂化值的试验结果与分析

序号	A (皂化温度/°C)	B (皂化时间/h)	C (碱液浓度/mol/L)	皂化值/(mg KOH/g)
1	1(75)	1(2)	1(0.1)	60.51
2	1	2(3)	2(0.2)	63.24
3	1	3(4)	3(0.3)	64.33
4	2(85)	1	2	61.22
5	2	2	3	63.02
6	2	3	1	64.92
7	3(沸腾)	1	3	61.68
8	3	2	1	65.09
9	3	3	2	65.21
k <sub>1</sub>	62.69	61.14	63.51	
k <sub>2</sub>	63.05	63.78	63.22	T=569.22
k <sub>3</sub>	63.99	64.82	63.01	
极差 R	1.30	3.68	0.50	
较优水平	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	

由表 1 可以看出：电导滴定法测定蔗糖蜡的皂化值时，影响皂化值测定的因素主次顺序为：皂化时间>皂化温度>KOH 溶液浓度，故在皂化过程中，应该重点控制皂化时间和皂化温度。碱的浓度对皂化值的测定结果影响不大，只需 KOH 溶液的加入量稍稍过量于样品皂化时的消耗量即可。实验得出电导滴定法测定甘蔗蜡的最佳控制条件为沸腾状态下热回流 4 h。

### 3.3 pH 值滴定法

pH 值滴定法实验操作条件同 3.2，同样对皂化时

间、温度以及碱液浓度进行三因素三水平的正交试验,以确定最佳的操作条件。表 2 为 pH 值滴定法测定皂化值的正交试验结果。

表 2 pH 值滴定法测定皂化值的试验结果及分析

序号	A(皂化温度/°C)	B(皂化时间/h)	C(碱液浓度/mol/L)	皂化值/(mg KOH/g)
1	1(75)	1(2)	1(0.1)	58.37
2	1	2(3)	2(0.2)	60.37
3	1	3(4)	3(0.3)	61.11
4	2(85)	1	2	58.36
5	2	2	3	60.65
6	2	3	1	61.74
7	3(沸腾)	1	3	60.37
8	3	2	1	64.76
9	3	3	2	64.25
k1	59.95	59.03	61.62	
k2	60.25	61.93	60.99	T=549.98
k3	63.13	62.37	60.71	
极差 R	3.18	3.33	0.91	
较优水平	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	

由表 2 可以看出:pH 值滴定法测定蔗糖皂化值过程中,影响皂化值测定的因素主次顺序同样为皂化时间>皂化温度>KOH 溶液浓度。皂化时间对皂化值测定结果的影响最大,在其他因素不变的情况下,随着皂化时间的延长,皂化反应进行得越完全,所以皂化值会越大。但到达实际皂化值时,随着时间的延长,皂化值基本不变;3 h 和 4 h 之间的皂化值增长率比较平缓。皂化温度对皂化值的测定结果也有一定的影响,皂化温度越高,皂化反应的速率也就越快,在 90 °C 以上,也即沸腾状态时,甘蔗蜡皂化反应更加完全,皂化值更加接近实际值。皂化反应时所用碱的浓度对皂化值的测定结果影响不大,因为在反应体系中需加入过量的碱溶液,这是皂化反应完全进行的必要条件。

综上,电导滴定法和 pH 值滴定法测定甘蔗蜡皂化值过程中,各因素对测定结果的影响趋势基本一致,其最优水平组合均为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>。结合实际情况来看,皂化时间在 3 h 以上时,对皂化值的影响不大,从节省时间和费用等角度综合考虑,本文选用 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub> 组合来测定蔗糖的皂化值,即皂化在沸腾状态(90 °C 以上),用 0.1 mol/L 的碱溶液热回流反应 3 h,实验测得的结果接近实际皂化值。

### 3.4 相关性分析

电导滴定法和 pH 值滴定法两种方法测得的样品皂化值均为 60~65 mg KOH/g,接近样品的参考皂化值,为考察两种测定方法的相关性,对测定结果进行分析,分析结果如表 3 所示。

表 3 最佳条件下不同皂化值的分析结果 单位: mg KOH/g

测定方法	电导滴定法	pH 值滴定法
试验 1	63.91	61.46
试验 2	62.14	63.45
试验 3	62.57	60.87
平均值	63.02	61.93
标准偏差	0.89%	1.35%
平均标准偏差	1.4%	2.2%

由表 3 可以看出,用这两种方法能很好地测定甘蔗蜡的皂化值,且相对标准偏差均在 5% 以下,有较好的可信性。在显著水平  $\alpha=5\%$  时,用 t 检验法对两种

方法的测定结果进行检验,知:  $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| = 1.09$ ,

$$t_{0.025}(4)\sqrt{\frac{2}{3}s^*} = 4.56, \text{ 所以, } |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t_{0.025}(4)\sqrt{\frac{2}{3}s^*},$$

即两种测定方法测定皂化值的结果无显著性差异。

在显著水平  $\alpha=5\%$  时,用 F 检验法对测定结果的方差进行检验,发现  $F=0.47$ ,而  $F_{0.025(2,2)}=39$ ,  $F_{0.975(2,2)}=0.026$ ,则  $F_{0.975(2,2)} < F < F_{0.025(2,2)}$ ,所以认为两种方法的方差也无显著性差异。

## 4 结论

由于甘蔗蜡成分比较复杂、呈棕色或褐色,蔗糖粗品甚至呈黑色,用国标法无法测定其皂化值,本实验所选用的电导滴定法和 pH 值滴定法测定蔗糖的皂化值,方便可行,测定结果准确可靠,经 t 假设检验和 F 假设检验,两种测定方法的测定结果均无显著性差异。

## 参考文献

- [1] 陈赶林,郭海蓉,张思原.从蔗渣中提取蔗糖和蔗脂的研究[J].广西蔗糖,2004,(4):26-30
- [2] 杨基和,季敏,王敬东.特种蜡皂化值及酸值测定方法探讨[J].江苏工业学院学报,2003,(1):27-29
- [3] 徐文凯.利用油脂皂化价计算油脂及其衍生物的技术参数[J].表面活性剂工业,2000,(1):36-37
- [4] 王怀智,吴苏喜.电导滴定法测定深色油脂皂化值的研究[J].粮食科技与经济,2001,(1):33-34